



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par** *l'Université Toulouse III – Paul Sabatier*  
**Discipline ou spécialité :** *Chimie Organométallique et de Coordination*

---

**Présentée et soutenue par** *Frédéric PELLETIER*  
**Le** *14 décembre 2012*

***Synthèse et étude de nanomatériaux hybrides magnétiques  
à base Fer-Bismuth***

---

### JURY

*María Del Puerto MORALES, Senior scientist, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Rapporteur*  
*Fabrice DASSENNOY, Professeur, Ecole centrale de Lyon, Rapporteur*  
*Sylvie BEGIN-COLIN, Professeur, Université de Strasbourg, Examineur*  
*Marc VERELST, Professeur, CEMES de Toulouse, Examineur*  
*Diana CIUCULESCU-PRADINES, Maître de conférences, Université Paul Sabatier, Invité*  
*Jean-Marc GRENECHE, Directeur de recherche, Université du Maine du Mans, Co-directeur*  
*Catherine AMIENS, Professeur, Université Paul Sabatier de Toulouse, Directeur*

---

**Ecole doctorale :** *Science de la matière*  
**Unité de recherche :** *Laboratoire de Chimie de Coordination*  
**Directeurs de Thèse :** *Pr. Catherine AMIENS et Dr. Jean-Marc GRENECHE*



## *Remerciements*

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Chime de Coordination de Toulouse au sein de l'équipe Nanostructures et Chimie Organométallique.

Je tiens particulièrement à remercier Maria Del Puerto Morales Herrero et Fabrice Dassenoy d'avoir accepté de juger ce manuscrit en qualité de rapporteurs. Je remercie également Sylvie Bégin-Colin, Marc Verelst, Jean-Marc Grenèche et Diana Ciuculescu-Pradines d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à ma directrice de thèse Catherine Amiens pour sa rigueur scientifique, sa disponibilité et pour m'avoir accordé sa confiance lors de ces trois années. J'ai beaucoup appris au cours de cette thèse et t'en suis extrêmement reconnaissant.

Je suis également très reconnaissant à Diana Ciuculescu-Pradines pour avoir supervisé et contribué très activement à ce travail, ton soutien m'a beaucoup apporté.

J'adresse également mes plus sincères remerciements à Jean-Marc Grenèche pour avoir co-dirigé ces travaux, ainsi qu'à Nader Yaacoub pour les mesures de spectrométrie Mössbauer effectuées au LPEC. Votre disponibilité, votre investissement et les nombreuses discussions scientifiques m'ont été d'une aide précieuse.

Ce travail doit énormément à la collaboration avec le CEMES et plus précisément à Jean-Gabriel Mattei, Marie-José Casanove et Pierre Lecante. Je leur adresse mes sincères remerciements pour les analyses METHR, WAXS et EXAFS, pour leurs compétences et les nombreuses réunions qui ont largement contribué à faire avancer nos travaux.

Je remercie Danielle Gonbeau, Joachim Allouche et Jean-Charles Dupin de l'IPREM pour avoir apporté leurs compétences pour les mesures XPS.

Le deuxième chapitre de cette thèse est le fruit d'une collaboration avec l'Université de Duisburg-Essen, je tiens à remercier Carolin Schmitz-Antoniak et Anne Warland pour leur aide indispensable aux traitements EXAFS et XMCD.

Je remercie vivement le Professeur Chung-Chen Lin ainsi que ses étudiants pour m'avoir permis de m'initier deux mois à la chimie des sucres au sein de leur laboratoire, je suis particulièrement reconnaissant à CTC, Wei Chen et Hong June pour leur accueil et leur aide.

Je voudrais remercier Alain Mari, Lionel Rechinat et Jean-François Meunier pour les nombreuses mesures magnétiques ainsi que Vincent Collière et le service TEMSCAN de l'Université Paul Sabatier pour la microscopie.

## *Remerciements*

Je souhaite témoigner toute ma gratitude aux membres de l'équipe L : Karine, Katia, Myrthil, Pierre, Vincent, merci d'avoir contribué à faire de ces trois années une expérience enrichissante à tout point de vue. Je remercie très chaleureusement tous ceux avec qui j'ai eu la chance de partager de très bons moments au labo et en dehors : Kilian, Pierre-Jean, Seb, Greg, Stefanos, Rebeca, Virginie, Patricia, Marlène, Eric, Jérémy, Tugce, Miguel, Fernando, Baptiste, Andrey, Mar, Torsten, Edu, Javier, Solen, Nabil, Arnaud, Mahmoud, Yohan, Aurélien et tous les autres...

Pour finir je tiens à remercier du fond du cœur mes proches, mes parents pour leur bienveillance pendant toutes ces années, mes amis et surtout toi, Sonia, pour ta présence et ton soutien.

<b><u>Abréviations</u></b>	09
<b><u>Introduction générale</u></b>	11
<b><u>Chapitre I : Mise au point bibliographique :</u></b>	15
1-Nucléation et croissance	16
1-1-Les principales théories	16
1-1-1-La théorie classique de nucléation (CNT)	16
1-1-2-Diffuse Interface Theory (DIT)	18
1-2-Les méthodes utilisées pour suivre la nucléation et la croissance de nanoclusters	18
1-3-Etudes expérimentales de nucléation et croissance	20
1-3-1-Formation de soufre colloïdal, mécanisme de LaMer	20
1-3-2-Formation de nanoparticules d'Iridium, mécanisme de Finke-Watzky 2-étapes	21
1-4-Méthodes expérimentales pour le contrôle de taille de nanoparticules	22
1-4-1-L'injection à chaud	23
1-4-2- Croissance par ensemencement	23
2-Les nanomatériaux hybrides IO	24
2-1-Méthodes chimiques de production de nanoparticules métalliques	24
2-2-Influence des ligands sur l'énergie de surface : conséquence sur la taille et la forme	25
2-3-Recouvrement par tensioactifs et polymères : stabilisation des solutions colloïdales	27
3-Les nanomatériaux hybrides IIO	29
3-1-Les paramètres à prendre en compte	29
3-1-1-Différence de paramètres structuraux	30
3-1-2-Miscibilité et ségrégation	31
3-2-Les nanoalliages : gestion de la transition ordre/désordre	34
3-3-Les systèmes de type cœur-coquille	37
3-3-1-Association de semi-conducteurs	38
3-3-2-Cœur magnétique et coquille passivante	38
3-3-2-1-Oxydation ménagée	39
3-3-2-2-Carbone	39
3-3-2-3-Silice	41
3-3-2-4-Métaux nobles	41
3-3-3-Hybrides et propriétés plasmoniques	43
3-4 Les hétérodimères	44
3-4-1-Domaine magnétique et métal noble	44
3-4-2-Métaux immiscibles dans le massif	46
3-4-3-Métaux et semi-conducteurs	47
4- Les méthodes d'accès aux nanomatériaux hybrides IIO	48
4-1-Croissance surfacique	48
4-2-Croissance surfacique et diffusion	50
4-3-Nucléation et croissance simultanée de deux composés	51
4-4-Transmétallation	52
4-5-Conversion d'un domaine	53
5-Conclusion	53

<b>Chapitre II : Etude des nanoparticules de fer (0) obtenues par la voie amine-borane :</b>	59
1-Introduction	60
2-Les amine-boranes	62
2-1-Réducteurs pour la synthèse de nanoparticules	62
2-2-Catalyse de déshydrogénation d'amine-boranes en milieu non-aqueux	64
3-De l'usage du $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$ pour la synthèse de nanoparticules de fer	68
3-1- Mécanisme de croissance	68
3-1-1-Synthèses et caractérisations	68
3-1-2-Bilan	78
3-2-Etude de l'inclusion de bore dans les nanoparticules synthétisées par réduction avec $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$ ou $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$	79
3-2-1-Investigation par spectrométrie Mössbauer	79
3-2-2-Investigation par XAS	82
3-3-Etude de l'interaction entre $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$ , ou $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ , et des nanoparticules de fer préformées	90
3-3-1-Synthèses et caractérisations MET	90
3-3-2- Investigation XAS	92
3-3-3-Discussion	97
3-4-Caractérisation XMCD des échantillons	101
4-Conclusion	106
<b>Chapitre III : Synthèse et caractérisation des hybrides IIO à base Fe-Bi :</b>	109
1-Introduction	110
2-Bibliographie	111
2-1-Caractéristiques structurales à l'état massif et compatibilité du fer et du bismuth	111
2-2-Les couches minces bimétalliques FeBi	112
2-3-Les nanoparticules et systèmes moléculaires bimétalliques FeBi	112
2-4-Les oxydes	114
2-5-Les précurseurs de bismuth pour la synthèse de nanoobjets en solution	115
2-5-1-Les sels de bismuth	115
2-5-2- $\text{Bi}_2\text{Ph}_4$	116
2-5-3- $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$	117
3-Synthèse de nanomatériaux hybrides	118
3-1-Choix des précurseurs et tests préliminaires	118
3-1-1-Réactivité de $\text{Bi}_2\text{Ph}_4$	118
3-1-2-Réactivité de $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$	119
3-2-But et stratégies de synthèse	122
3-3-Synthèse sans stabilisant	124
3-4-Synthèse en présence d'HDA	128
3-5-Synthèse en présence d'excès d'HMDS	132
3-5-1-Echantillon 3-3	132
3-5-2-Etude de transmétallation, échantillon 3-4	138
3-5-3-Echantillon 3-5	144
3-5-4-Etude du mécanisme de formation de l'hybride FeBi type échantillon 3-5	151
3-5-5-Discussion	158
3-6-Synthèse en présence d'un mélange HDA/AO	159
3-6-1-Echantillon 3-6	159
3-6-2-Echantillon 3-7	164
3-6-3-Discussion	167

## Table des matières

4-Conclusion	167
<b>Chapitre IV : Etude préliminaire du transfert en phase aqueuse des hybrides BiFe</b>	173
1-Introduction	174
1-1-Contexte	174
1-2-Plateformes multimodales	174
1-3-Avantages et inconvénients du système Bi@Fe	175
1-4-La partie « O » des hybrides IIO	179
2-Fonctionnalisation des hybrides IO et IIO et transfert en milieu aqueux	180
2-1-Synthèse directe	180
2-2-Transfert par modification des ligands de surface	181
2-3-Transfert par échange de ligands	182
2-4-Transfert par addition de ligands	184
3-Intérêt des glucides et choix du type de fonctionnalisation	188
4-Synthèse de glucides et tests de solubilité des hybrides BiFe	190
4-1-Etude préliminaire	190
4-2-Synthèse de glucides dérivés du galactose	191
4-2-1 Synthèse de l'échantillon 4-1	192
4-2-2- Synthèse de l'échantillon 4-2	194
4-2-3- Synthèse de l'échantillon 4-3	195
4-3-Tests de solubilité de l'hybride BiFe	195
4-3-1-Transfert dans l'eau	195
4-3-2-Propriétés magnétiques	200
5-Conclusion	202
<b>Conclusion générale</b>	206
<b>Chapitre V : Partie expérimentale</b>	211
1- Les réactifs utilisés	212
1-1- Les gaz	212
1-2- Les solvants	212
1-3-Les précurseurs métalliques et réactifs	212
2-Synthèse des précurseurs métalliques et réactifs	213
2-1-Bi[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	214
2-2-FeBr <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub>	214
2-3-Fe[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	214
2-4-CpNa	215
2-5-CoCp <sub>2</sub>	216
2-6-BiPh <sub>3</sub>	216
2-7-BiPh <sub>2</sub> Cl	216
2-8-Bi <sub>2</sub> Ph <sub>4</sub>	217
2-9-iPr <sub>2</sub> NHBH <sub>3</sub>	217
3-Synthèse des nanoparticules de fer	218
3-1-Echantillon 2-1	218
3-2-Echantillon 2-2	218
3-3-Echantillon 2-3	219
3-4-Echantillon 2-4	219
3-5-Echantillon 2-5	220

## Table des matières

3-6-Echantillon 2-6	220
3-7-Echantillon 2-7	220
3-8-Echantillons 2-8, 2-9 et 2-10	221
3-9-Echantillon 2-11	221
4-Synthèse des nanomatériaux hybrides à base fer bismuth	222
4-1-Echantillon 3-1	222
4-2-Echantillon 3-2	222
4-3-Echantillon 3-3	223
4-4-Echantillon 3-4	224
4-5-Echantillon 3-5	224
4-6-Echantillon 3-6	225
4-7-Echantillon 3-7	225
5-Synthèse des ligands hydrosolubles dérivés du galactose	226
5-1-Synthèse de l'échantillon 4-1	226
5-1-1-Synthèse de l'espaceur (5)	226
5-1-2-Protection du galactose, synthèse de (2)	226
5-1-3-Bromation, synthèse de (3)	227
5-1-4-Réaction de Koenigs-Knorr, synthèse de (6)	227
5-1-5-Déprotection, synthèse de (7)	228
5-1-6-Hydrogénation, synthèse de (8)	228
5-1-7-Synthèse de l'échantillon 4-1	228
5-2-Synthèse de l'échantillon 4-2	229
5-2-1-Synthèse de l'espaceur (9)	229
5-2-2-Synthèse de (10)	229
5-2-3-Hydrogénation, synthèse de (11)	230
5-2-4-Synthèse de l'échantillon 4-2	230
5-3-Synthèse de l'échantillon 4-3	230
5-3-1-Synthèse de l'espaceur (13)	230
5-3-2-Synthèse de l'échantillon 4-3	231
6-Synthèse des GNP et dosage des ligands de surface	231
6-1-Synthèse des GNP	231
6-2-Dosage par le réactif à l'anthrone	232
7-Méthodes d'analyse	234
7-1-La microscopie électronique à transmission MET	234
7-2-STEM-EELS	234
7-3-EDX	234
7-4-Diffusion des rayons X aux grands angles, WAXS	235
7-5-Spectroscopie d'absorption des rayons X, XAS	235
7-6-Mesures SQuID	236
7-7-Spectrométrie Mössbauer	236
7-8-Mesures d'absorption et de dichroïsme circulaire magnétique (XMCD)	237
7-9-Spectroscopie XPS	237
7-10-Résonnance Magnétique Nucléaire, RMN	237
<b>ANNEXES</b>	239
Annexe I : Complexes de fer	240
Annexe II: WAXS	243
Annexe III: XAS (EXAFS et XANES)	249
Annexe IV: La spectrométrie Mössbauer	260
Annexe V: XMCD	267
Annexe VI: Techniques d'imageries médicales (IRM et CT)	271



## Abréviations

ALD	Atomic Layer Deposition
AO	Acide Oléique
AOT	Dioctyl sulfosuccinate de sodium
APTS	3-aminopropyltriéthoxysilane
AS	Acide Stéarique
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
CNT	Classical Nucleation Theory
CT	Computed Tomography
CTAB	Bromure d'hexadécyltriméthylammonium
CVD	Chemical Vapor Deposition
DCM	Dichlorométhane
DFT	Density Functional Theory
DIT	Diffuse Interface Theory
DLS	Dynamic Light Scattering
DMAB	Diméthylamine Borane
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
EDX	Energy Dispersive X-ray
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FDR	Fonction de Distribution Radiale
GNP	Glyconanoparticule
HDA	Hexadécylamine
HMDS	Hexaméthylidisylazane
HOPG	Highly Oriented Pyrolytic Graphite
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
IRM	Imagerie par Résonance Magnétique
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
PEG	Polyéthylène glycol
PPO	Poly(oxyde de <i>p</i> -phénylène)
PVA	Polyacétate de Vinyle
PVP	Polyvinylpyrrolidone
QD	Quantum Dots
RPS	Résonance de Plasmons de Surface
SLS	Solution-Liquide-Solide
SMAD	Solvated-Metal-Atom-Dispersion
SPION	SuperParamagnetic Iron Oxyde Nanoparticle
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
TEOS	Tétraéthoxysilane
TF	Transformée de Fourier
THF	Tetrahydrofurane
TO	Transformée en Ondelettes
TOP	Trioctylphosphine
TOPO	Oxyde de trioctylphosphine
UV	Ultraviolet
WAXS	Wide Angle X-ray Scattering
XANES	X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy
XMCD	Dichroïsme Circulaire Magnétique des rayons X
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy



Composés de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes, les nanoobjets présentent des propriétés physiques originales qui peuvent être modulées notamment par le contrôle de leurs compositions, de leurs tailles, de leurs formes et de leurs chimies de surface. Depuis le début des années 90, les nanoobjets font l'objet de recherches intensives et sont maintenant fondamentaux dans les sciences modernes et dans les nouvelles technologies. Le potentiel technologique apporté dans des domaines aussi divers que le stockage d'information magnétique, l'électronique, la catalyse, les biotechnologies explique le fort engouement pour les nanosciences. Ainsi, de nombreux livres, publications, revues ont été consacrés à la synthèse de nanoobjets, à leurs propriétés, à leurs fonctionnalisations.

La compréhension des phénomènes conduisant à l'obtention de nanoobjets bien définis ainsi que la recherche de matériaux innovants, présentant des propriétés modulables ou des synergies inédites ont donné lieu au développement d'objets multifonctionnels complexes : les nanomatériaux hybrides.

Cette génération de nanoobjets peut être divisée en deux catégories :

- Les nanomatériaux hybrides associant un cœur inorganique et une coquille organique fonctionnelle ou « hybrides IO ». Ainsi, par cette définition, les nanoparticules monométalliques synthétisées en solution et donc stabilisées par des ligands organiques sont des nanomatériaux hybrides. Cet enrobage organique est courant et est inhérent à la méthode de synthèse. Les ligands adsorbés à la surface peuvent être substitués par d'autres ou par des polymères pour une meilleure stabilisation et/ou une meilleure solubilité dans différents milieux et notamment pour permettre l'interfaçage avec le milieu biologique (furtivité et vectorisation).

- Les nanomatériaux hybrides associant deux matériaux inorganiques et recouverts d'une couche organique ou « hybrides IIO ». Leur architecture interne inorganique/inorganique peut être modulée, pour accéder à des alliages homogènes ou à des systèmes ségrévés. Ces derniers nous intéressent plus particulièrement car leurs tailles de domaines et donc leurs propriétés peuvent *a priori* être optimisées indépendamment selon les applications désirées. Parmi les nanoalliages, des architectures de type cœur coquille peuvent être synthétisées par croissance surfacique uniforme d'un matériau sur un germe préformé. Alternativement, la croissance centrée sur un ou des plans spécifiques du germe préformé donne accès à des hétérodimères ou architectures de type « Janus ». Dans ces systèmes ségrévés, les transferts d'électrons à l'interface sont susceptibles de modifier les propriétés des domaines individuels.

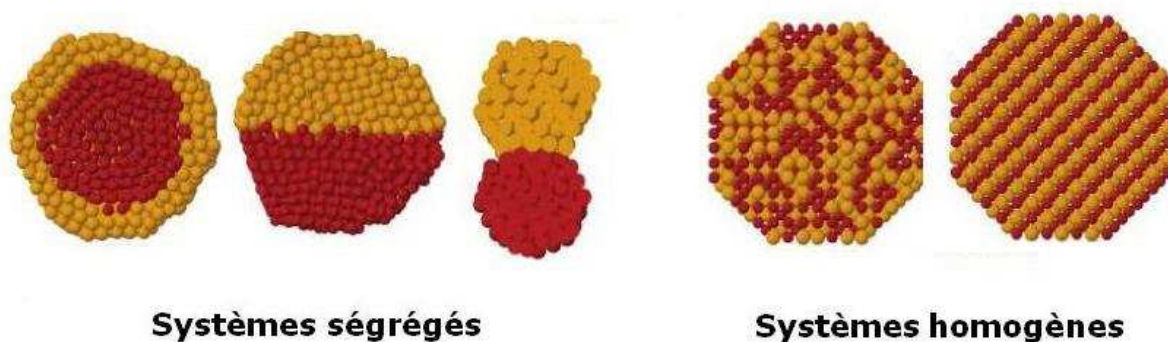


Figure 1-1 : Représentation de quelques architectures possibles associant deux matériaux inorganiques (Vue en coupe).<sup>1</sup>

Combinant à la fois plusieurs propriétés au sein d'un même objet et possédant une chimie de surface permettant une fonctionnalisation ultérieure complexe par des molécules spécifiques, ces nanomatériaux hybrides présentent un fort potentiel dans de nombreux domaines et sont des candidats idéaux pour devenir des plateformes multifonctionnelles dans le domaine thérapeutique.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein du Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) à Toulouse en collaboration avec Jean-Gabriel Mattei, doctorant au Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES). Le projet a été financé par l'ANR Mag@M et vise à découvrir de nouvelles voies de synthèse pour l'élaboration et la caractérisation d'hybrides IIO magnétiques. Nous nous sommes appuyés sur les travaux menés précédemment dans l'équipe sur la synthèse de nanoparticules par voie organométallique (nanoparticules de fer notamment) ainsi que sur la conception d'hybrides IIO : NiFe, FeRh, CoRh.<sup>2, 3, 4 et 5</sup>

Ce manuscrit se compose de cinq chapitres et six annexes. Dans le premier chapitre, les phénomènes de nucléation et de croissance impliqués dans la synthèse de nanoparticules seront abordés à travers les théories classiques et les modèles résultants de l'expérimentation. Puis, nous présenterons les méthodes d'accès aux nanomatériaux hybrides IO combinant cœur inorganique et coquille organique, ainsi que les paramètres déterminant le contrôle de taille. Nous aborderons ensuite les paramètres prépondérants entrant en jeu dans la synthèse de systèmes plus complexes : les nanomatériaux hybrides IIO. Les alliages, les systèmes de type

cœur-coquille et les hétérodimères seront ensuite décrits au travers de leurs synthèses et leurs propriétés. Enfin, de façon plus générale, les méthodes d'accès aux nanomatériaux hybrides IIO seront présentées.

Dans une deuxième partie, en nous basant sur des travaux préliminaires menés au sein de l'équipe, nous présenterons l'étude réalisée sur la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de fer (0) par réduction via un amine-borane, brique de base pour la conception d'hybrides IIO magnétiques plus complexes.

Le troisième chapitre aborde les raisons qui nous ont orientés vers la synthèse de nouveaux systèmes hybrides IIO à base fer-bismuth. Les différentes stratégies utilisées pour contrôler l'ordre chimique au sein de ces bimétalliques seront présentées ainsi que la caractérisation, aux moyens de techniques complémentaires, et l'étude du mécanisme de croissance de ces objets.

Nous nous intéressons ensuite, dans le chapitre 4, au transfert des hybrides IIO FeBi en milieu aqueux par modification de leur couche organique par des ligands hydrosolubles.

Les protocoles expérimentaux (chapitre 5) et les détails techniques ou compléments bibliographiques sont regroupés en fin de manuscrit pour ne pas alourdir le texte.

---

<sup>1</sup> R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, *Chemical Reviews* **2008**, 108, 845.

<sup>2</sup> O. Margeat, D. Ciuculescu, P. Lecante, M. Respaud, C. Amiens, B. Chaudret, *Small* **2007**, 3, 451.

<sup>3</sup> N. Atamena, D. Ciuculescu, G. Alcaraz, A. Smekhova, F. Wilhelm, A. Rogalev, B. Chaudret, P. Lecante, R. E. Benfield, C. Amiens, *Chemical Communications* **2010**, 46, 2453.

<sup>4</sup> D. Ciuculescu, C. Amiens, M. Respaud, A. Falqui, P. Lecante, R. E. Benfield, L. Jiang, K. Fauth, B. Chaudret, *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 4624.

<sup>5</sup> M. C. Fromen, P. Lecante, M. J. Casanove, P. B. Guillemaud, D. Zitoun, C. Amiens, B. Chaudret, M. Respaud, R. E. Benfield, *Physical Review B* **2004**, 69, 235416.



# CHAPITRE I

Mise au point bibliographique

## 1-Nucléation et croissance

A l'échelle nanométrique les propriétés optiques, électroniques et catalytiques peuvent radicalement changer avec la taille et la morphologie.<sup>1</sup> De nombreuses méthodes de synthèse notamment en chimie de solution ont donc été développées afin de contrôler la monodispersité pour élaborer des nanoobjets avec un contrôle en taille et de forme optimal en jouant sur les paramètres physico-chimiques. Une meilleure compréhension des phénomènes de nucléation et de croissance est nécessaire pour s'en approcher.

Les phénomènes de nucléation et de croissance sont omniprésents dans la nature. La nucléation est « l'apparition d'une nouvelle phase à partir d'une ancienne ». Pourtant, bien que ces phénomènes aient été très étudiés de façon théorique sur la condensation d'un liquide à partir de sa phase vapeur, ils commencent seulement à être étudiés en ce qui concerne la synthèse de nanoclusters en solution. Ce manque d'intérêt peut s'expliquer notamment par un manque de données expérimentales. La première revue traitant de ce sujet n'est parue qu'en 2008.<sup>2</sup>

Dans ce paragraphe nous présenterons les différentes théories concernant la nucléation puis les méthodes permettant de suivre la nucléation et la croissance ainsi que leurs limites. Enfin, différents résultats expérimentaux illustreront ces phénomènes.

### 1-1-Les principales théories

#### 1-1-1-La théorie classique de nucléation (CNT)

Dans la théorie classique de nucléation (CNT) développée dans les années 20 par Volmer, Becker et Döring, la nouvelle phase créée a une énergie libre par unité de volume plus faible que la phase originelle car elle est thermodynamiquement stable. Mais l'introduction d'une interface augmente cette énergie libre proportionnellement à cette surface. Dans la CNT et les théories qui en découlent, l'énergie libre de formation des nucléi résulte donc de la somme de deux termes en compétition. L'un négatif : favorable à la formation de liaisons dans le germe, qu'on suppose sphérique, et un autre positif : desservant la création d'une interface entre les deux phases. D'après la CNT, l'énergie libre totale (Gibbs) pour former un germe sphérique de rayon  $r$  est donnée par l'équation (1). Avec  $\Delta G_v$  la différence d'énergie libre entre



l'ancienne phase et la nouvelle par unité de volume, et  $\gamma$  l'énergie libre de surface par unité de surface.

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (1)$$

D'après la CNT, on peut suivre l'évolution de l'énergie libre de formation d'un nucléus en fonction de son rayon. Si le cluster formé a un rayon plus petit que le rayon critique  $r^*$ , l'énergie de surface domine et le cluster se dissout. En revanche si on passe la barrière énergétique  $\Delta G^*$ , son rayon devient supérieur à  $r^*$ , la croissance est favorisée.

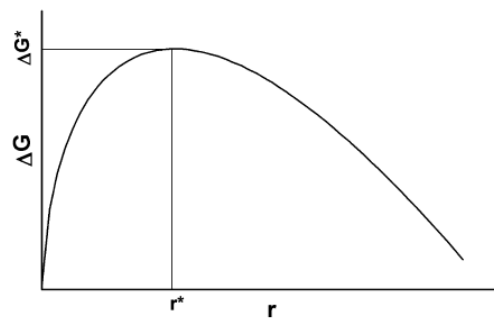


Figure 1-2 : L'énergie libre d'un cluster en fonction de son rayon selon la CNT.

Enfin, au-delà du rayon critique, la nucléation est intimement liée au concept de sursaturation dans une synthèse typique de nanoparticules. En effet,  $\Delta G_v$  peut être directement exprimé en fonction du rapport  $x/x^{sat}$ , rapport qui représente la sursaturation de la solution avec  $x$  la fraction molaire des espèces en solution et  $x^{sat}$  la fraction molaire des espèces dans une solution saturée. Lors de la décomposition ou réduction d'un précurseur, la concentration en atomes en solution va augmenter jusqu'à sursaturation entraînant une diminution de  $\Delta G_v$  et donc de  $\Delta G$ , c'est à ce moment que l'aggrégation par nucléation homogène devient efficace.

Toutefois, la CNT fait deux approximations : d'une part, les nucléi se comportent comme la phase étendue avec les mêmes propriétés macroscopiques. D'autre part, l'énergie libre de surface d'un germe est la même que pour une surface plane infinie. Ces considérations sont questionnables si l'on considère une nanoparticule de 20 à 50 atomes dont les propriétés sont radicalement différentes de celles du matériau massif et dont la courbure de surface fait apparaître de nombreux défauts d'empilement susceptibles de modifier l'énergie libre de surface de la nanoparticule.

Pour palier aux approximations de la CNT, de nombreuses modifications lui ont été apportées pour ajuster cette théorie aux données expérimentales.

Ainsi, l'énergie libre d'un cluster peut être exprimée en fonction de son nombre d'atomes  $n$ , la constante de Boltzmann  $k_B$ , la température  $T$ , la tension de surface du cluster  $\sigma$ , et d'un facteur géométrique  $b$  selon l'équation (2) proposée par Everett.<sup>3</sup>

$$\Delta G = -nk_B T \ln\left(\frac{x}{x^{\text{sat}}}\right) + \sigma b n^{2/3} \quad (2)$$

### 1-1-2-Diffuse Interface Theory (DIT)

Plus récemment sur des systèmes liquide/vapeur, Gránásky a développé la DIT et émet les hypothèses suivantes : seul le centre du germe a les propriétés de la phase étendue et l'épaisseur de l'interface liquide/vapeur est indépendante de la taille du germe. Ces modifications donnent pour la DIT, des résultats plus proches des résultats expérimentaux comparés à la CNT.<sup>4</sup>

Dans le cas de particules solides, l'interface entre phase solide et liquide est mieux définie et plus rigide que pour un système liquide vapeur. En conséquence, le modèle CNT suffit généralement à décrire le phénomène de nucléation.

Toutefois, le terme d'énergie libre de surface est inconnu pour les germes et varie fortement d'un milieu réactionnel à l'autre, en fonction des interactions entre les ligands organiques et les germes, les prévisions théoriques restent donc encore éloignées des résultats expérimentaux.

### 1-2-Les méthodes utilisées pour suivre la nucléation et la croissance de nanoclusters

Au-delà des recherches théoriques, l'un des freins concernant l'étude de la nucléation est notamment l'absence d'outils expérimentaux adéquats pour étudier les caractéristiques des nucléi qui, à ce stade, ne se composent que de quelques atomes. Toutefois, les spectroscopies d'absorption des rayons X (RX) plus particulièrement XANES (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy) et EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) bien qu'elles ne soient

pas de routine, sont des techniques puissantes qui apportent des informations sur l'identité des atomes et leur voisinage au sein des particules lors de la première étape du processus de cristallisation. Ainsi, Harada et al. ont suivi par Quick XAFS la nucléation et la croissance des nanoparticules de platine produites par photoréduction du précurseur  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans un mélange éthanol-eau en présence de polyvinylpyrrolidone (PVP). Les résultats obtenus suggèrent un processus en 3 étapes : nucléation, croissance surfacique autocatalysée sur les nuclei suivie de la croissance par mûrissement d'Ostwald.<sup>5</sup>

Au laboratoire, une première approche du système peut être obtenue par spectroscopie UV-visible, cette technique permet de suivre la cinétique de formation de nanoclusters en solution absorbant dans cette zone (Cu, Ag, Au, quantum dots) ou alternativement en suivant la décomposition des complexes organométalliques précurseurs.<sup>6</sup>

En règle générale, les techniques d'analyse permettent davantage d'étudier la croissance des nanoobjets que la nucléation. Au départ, les premières mesures réalisées pour suivre la formation de nanoclusters étaient juste visuelles, par exemple, en suivant le temps de précipitation, ce qui suppose la formation d'objets de grande taille (cf. 1-3-1). Maintenant, on dispose de techniques d'observation de meilleure résolution. Parmi elles, la microscopie électronique à transmission (MET) permet la mesure directe de la taille des nanoclusters dès que celle-ci dépasse 1 nm. Cette technique a été utilisée notamment par Turkevich (cf. 1-3-2),<sup>7</sup> mais la formation possible d'agglomérats, la croissance lors de la préparation de la grille ainsi que la décomposition de traces résiduelles de précurseur sous le faisceau d'électrons sont autant de sources d'erreur à prendre en compte.<sup>8</sup>

Finalement, la DLS (Dynamic Light Scattering) permet, quant à elle, de mesurer de façon non invasive la taille des nanoclusters en solution pour peu que l'on connaisse la viscosité du milieu, la limite de détection étant de 5 nm dans le meilleur des cas. Cette technique est particulièrement bien adaptée pour suivre la formation d'agrégats en solution. Par exemple, au sein de notre groupe, cette technique a permis le suivi de l'organisation de nanoparticules de ZnO individuelles en superstructures.<sup>9</sup>

## 1-3-Etudes expérimentales de nucléation et croissance

### 1-3-1-Formation de soufre colloïdal, mécanisme de LaMer

Le mécanisme classique de LaMer, proposé en 1950, est cité dans bon nombre de publications traitant de la nucléation et de la croissance.<sup>10</sup> C'est un mécanisme spécifique de la formation de soufre mais difficilement applicable à la nucléation des métaux de transition. Toutefois, cette description est restée la seule disponible pendant près de 50 ans.

Le système étudié est la décomposition du thiosulfate de sodium dans l'acide chlorhydrique (fig. 1-3). Le modèle présenté est le suivant (fig.1-4): dans une première étape la concentration en soufre élémentaire augmente lentement jusqu'à un niveau critique de concentration. A partir de ce moment il se produit un phénomène d'auto nucléation très rapide. Cette étape fulgurante va diminuer le niveau de monomères en solution pour passer en dessous de la sursaturation, c'est ainsi que la nucléation s'arrête. L'étape finale est la croissance par diffusion. C'est la séparation des étapes de nucléation et de croissance au cours du temps qui est déterminante pour l'obtention d'une distribution en taille étroite.

Au milieu des années 90, il a été démontré que le mécanisme de LaMer pouvait également être appliqué à la formation de clusters d'halogénure d'argent (ex AgBr, AgCl).<sup>11</sup>

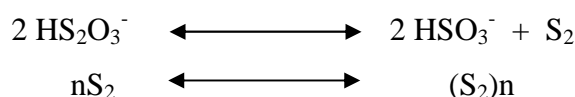


Figure 1-3 : Décomposition du thiosulfate de sodium dans l'acide chlorhydrique étudié par LaMer.<sup>10</sup>

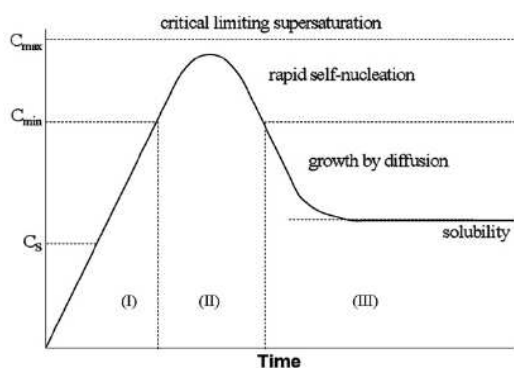
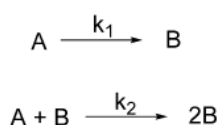


Figure 1-4 : Modèle de LaMer: concentration en monomères en fonction du temps (d'après référence<sup>10</sup>).

En l'absence d'autres descriptions, ce mécanisme reste fréquemment utilisé pour discuter de la nucléation et croissance de nombreux autres nanomatériaux et est à la base de la méthode dite « injection à chaud » (cf. § 1-4-1) utilisée pour le contrôle de la taille.

### **1-3-2-Formation de nanoparticules d'Iridium, mécanisme de Finke-Watzky 2-étapes**

Il faudra attendre près de cinquante ans pour qu'un nouveau mécanisme, concernant les métaux de transition, soit proposé dans une publication : le mécanisme de Finke-Watzky 2-étapes (1997). Ce mécanisme a été proposé après l'étude de la formation de particules d'iridium, stabilisées par des polyoxoanions, par la réduction sous pression de dihydrogène du précurseur d'iridium  $[\text{Bu}_4\text{N}]_5\text{Na}_3 [(\text{1,5-COD})\text{Ir}(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62})]$  en présence de cyclohexène. L'iridium est un métal très efficace en catalyse d'hydrogénation, c'est pourquoi la formation des particules d'iridium a été suivie indirectement par l'étude de la réduction catalytique du cyclohexène en cyclohexane ; plus précisément en suivant la variation de pression partielle de  $\text{H}_2$  dans la solution. Le processus de formation des nanoparticules peut être résumé de façon minimaliste par une première étape d'induction avec formation de germes par nucléation lente et continue ( $k_1$ ) suivie d'une croissance rapide et autocatalytique ( $k_2$ ) de chaque germe (fig. 1-5). C'est la différence de cinétique entre ces deux réactions qui permet la séparation entre nucléation et croissance et assure le contrôle de taille.<sup>12</sup>



*Figure 1-5 : Mécanisme de Finke-Watzky 2-étapes pour la nucléation ( $k_1$ ) et la croissance de métaux de transition ( $k_2$ ) avec A le précurseur métallique et B la surface du cluster.<sup>12</sup>*

Ce mécanisme peut être appliqué, entre autres, à la décomposition de l'acide chloraurique étudiée par Turkevich et s'ajuste aux données expérimentales. Dans cette étude, la réduction d'acide chloraurique,  $\text{HAuCl}_4$ , en présence de citrate,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ , est réalisée à différentes températures et concentrations. Le taux de nucléation est suivi par microscopie électronique à transmission. Après une période d'induction, la quantité de particules augmente rapidement puis linéairement pour finalement se stabiliser.<sup>7</sup> Dans la figure ci-dessous à droite (fig.1-6),

les données de Turkevich sont adaptées et représentées par la consommation de précurseur, la courbe en trait plein est l'ajustement selon le mécanisme Finke-Watzky 2-étapes. Cette étude suggère que les nanoparticules étudiées par Turkevich sont formées via un mécanisme analogue dans lequel la formation lente de nuclei de taille critique est suivie par leur croissance rapide par réduction autocatalytique de  $\text{HAuCl}_4$  à leur surface.

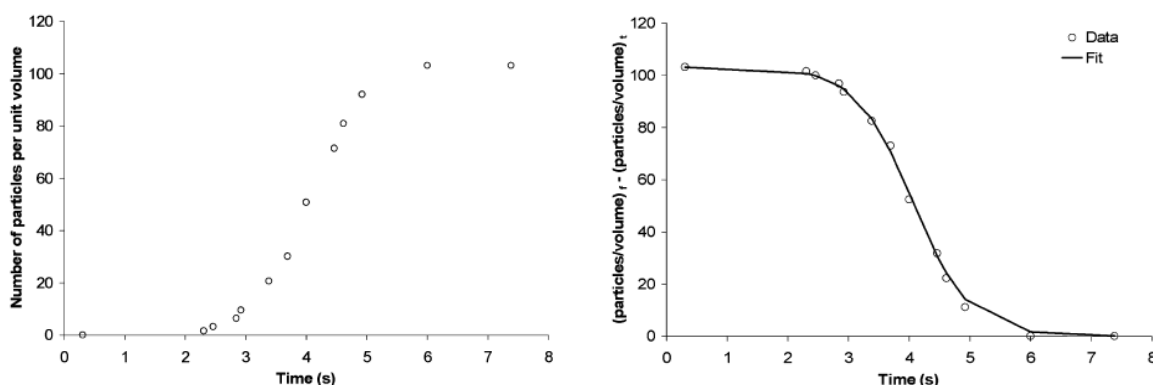


Figure 1-6 : Taux de nucléation de nanoparticules d'or en fonction du temps (à gauche). Evolution de la concentration en précurseur d'or au cours du temps, données expérimentales adaptées et ajustées avec le mécanisme Finke-Watzky 2-étapes (à droite) (d'après les références <sup>7, 2</sup>)

Depuis, la formation de nanoclusters a été étudiée sur d'autres systèmes ( $\text{PdCl}_2/\text{NaBH}_4$ ,  $\text{Pt}(\text{acac})_2/\text{AlMe}_3$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /décomposition thermique,<sup>13, 14, 15</sup> mais beaucoup d'hypothèses restent en suspens comme : 1) l'influence de l'énergie de la liaison métal-métal sur la taille finale du nanocluster qui est un paramètre inhérent à chaque métal de transition. Une liaison forte favoriserait la nucléation et conduirait à la formation de clusters de petite taille. 2) L'influence du ligand, qui dans certains cas pourrait interagir fortement avec le précurseur, diminuer le taux de nucléation pour finalement, après croissance, conduire à des clusters plus gros.

### 1-4-Méthodes expérimentales pour le contrôle de taille de nanoparticules

L'obtention de nanoobjets monodisperses est un but difficile à atteindre. Cependant, quelques méthodes mettant en jeu les théories et mécanismes précédemment évoqués existent, notamment la méthode par injection à chaud et l'ensemencement hétérogène.

### **1-4-1-L'injection à chaud**

La méthode d'injection à chaud a été développée en prenant en compte le principe selon lequel la séparation temporelle des étapes de nucléation et de croissance conduit à l'obtention de nanoparticules monodisperses.<sup>16</sup> Cette méthode consiste à injecter du précurseur en solution dans un solvant porté à haute température. Dans ces conditions, l'injection est supposée conduire à la formation instantanée de nuclei. Après quelques secondes, le milieu réactionnel est refroidi rapidement pour stopper la décomposition du précurseur et donc la nucléation : on obtient une solution constituée d'un « réservoir » de nuclei monodisperses et de précurseur non décomposé. Enfin, le milieu est chauffé plus raisonnablement pour réduire le précurseur selon une cinétique assez lente pour maintenir la concentration du monomère en dessous de la sursaturation de façon à faire croître les nuclei en évitant une nouvelle nucléation.<sup>17</sup>

Les synthèses « haute température » permettent de plus de générer des nanoparticules avec peu de défauts ce qui est un avantage notamment dans la synthèse de semi-conducteurs ou de matériaux magnétiques anisotropes.

### **1-4-2-Croissance par ensemencement**

L'ensemencement permet d'avoir un contrôle sur l'étape de nucléation puisqu'elle met en jeu l'utilisation de germes préformés sur lesquels un élément va pouvoir nucléer et croître. Cette méthode a été utilisée pour faire croître des nanoparticules métalliques sur des germes du même métal par ensemencement homogène,<sup>18</sup> mais également par croissance d'un métal sur un germe de composition différente par ensemencement hétérogène. La croissance par ensemencement hétérogène a ainsi été employée par Buhro et al. pour faire croître des nanoparticules de Bi, Sn et In sur des germes d'or de 1,5 nm. En contrôlant la température et la concentration des précurseurs métalliques, l'auto-nucléation et donc la formation de particules homogènes ont pu être évitées. Il en résulte des nanoparticules monodisperses mais contenant un certain pourcentage d'or.<sup>19</sup>

## 2-Les nanomatériaux hybrides IO

De nombreuses méthodes de synthèse de nanoparticules, aussi bien physiques (ablation laser, CVD...) que chimiques (en solution) ont été explorées depuis les années 90. La stabilité des nanoparticules au cours du temps est un pré requis pour toute application. Les stratégies utilisées pour conserver leurs propriétés et améliorer leur solubilité dans différents milieux sont basées sur l'enrobage des nanoparticules par une coquille organique incluant des tensioactifs, des polymères conduisant ainsi au développement des hybrides IO. Alternativement les nanoparticules peuvent être dispersées et intégrées dans une matrice dense de polymère pour former un composite solide stable.

### 2-1-Méthodes chimiques de production de nanoparticules métalliques

Les nanoparticules métalliques sont souvent préparées par réduction d'un sel métallique ou d'un précurseur organométallique dissout dans un solvant approprié et en présence de tensioactifs ou de polymères qui stabilisent la surface des particules et évite leur coalescence. Cette approche est utilisée depuis les travaux de Faraday qui rapporta la première synthèse de colloïdes d'or en solution par réduction de chlorure d'or, en revanche sans autre stabilisant que le réducteur en excès.<sup>20</sup> C'est une méthode simple à mettre en œuvre et un moyen reproductible d'accès à des particules de tailles et de formes contrôlées. Toutefois les précurseurs doivent être suffisamment réactifs pour se décomposer avec un apport d'énergie « faible » :

- décomposition thermique (jusqu'à 300 °C).<sup>21</sup>
- photoréaction.<sup>22</sup>
- sonochimie.<sup>23</sup>

Ou par l'action d'un agent réducteur doux comme par exemple:

- H<sub>2</sub>.<sup>24</sup>
- amine.<sup>25</sup>
- borohydrure.<sup>26</sup>
- amine borane.<sup>27</sup>



-polyols.<sup>28</sup>

En effet, le travail à basse température permet de limiter le phénomène de coalescence et va également agir sur l'action des ligands à la surface des nanoparticules. Ce dernier point est notamment prépondérant pour la synthèse de nanoobjets de forme et de taille contrôlées.

D'autre part, ces conditions opératoires présentent l'avantage d'être facilement accessibles au laboratoire.

### **2-2-Influence des ligands sur l'énergie de surface : conséquence sur la taille et la forme**

Afin de contrôler la forme et la distribution en taille des particules, l'utilisation de ligands est une stratégie largement utilisée dans les méthodes de synthèse en solution. Ces agents sont souvent composés d'une tête polaire coordinante et d'une chaîne carbonée hydrophobe de longueur variable. Les plus employés sont les thiols, les acides carboxyliques, les amines, les phosphines et leurs oxydes, les phosphates, les phosphonates mais aussi certains solvants coordinants (THF par exemple).<sup>29, 30, 31</sup>

Durant la décomposition d'un précurseur, le ligand peut avoir un impact sur la réactivité du monomère ainsi que sur la tension de surface du germe et donc sur l'étape de nucléation. De plus, les ligands vont pouvoir s'adsorber et se désorber de la surface au cours de la réaction contrôlant ainsi la croissance des nanoparticules. Le rôle des ligands sur le contrôle de la morphologie est complexe, la différence d'affinité entre un tensioactif et les différentes facettes d'une nanoparticule peut influencer sur l'énergie de surface de celles-ci. Cette différence va influencer la cinétique de croissance selon certains plans cristallographiques et va conduire à des nanoobjets de forme anisotrope. Ainsi l'adsorption de ligands comportant une tête acide carboxylique préférentiellement sur les plans latéraux de nanobâtonnets de cobalt permet d'une part la passivation de la surface mais serait également responsable de la croissance anisotrope de ces objets selon l'axe c de la structure hcp du cobalt.<sup>24</sup> Il est également observé que la réduction de  $\text{PtMe}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})$  sous pression d' $\text{H}_2$  en présence d'amines à longue chaîne carbonée linéaire ou de diamine conduira à des formes multibranchées, cubiques ou encore de type pointes de flèches, ce qui est particulièrement remarquable pour un métal de structure symétrique (cfc) comme le platine.<sup>31</sup>

Alors que la formation de petits nanocristaux est favorisée par une cinétique rapide de nucléation, la formation de nanocristaux plus grands est quant à elle favorisée thermodynamiquement. Après synthèse, une solution colloïdale peut spontanément évoluer, notamment par mûrissement d'Ostwald. Ce processus est défini par la croissance de gros cristaux au détriment des plus petits dont la solubilité est plus grande. Les interfaces étant coûteuses en énergie ce processus thermodynamique se met en place afin de diminuer les interfaces solide-liquide et donc diminuer l'énergie globale du système. Théoriquement, le mûrissement d'Ostwald peut continuer jusqu'à l'obtention de métal massif en équilibre dans la solution. En pratique, la vitesse de ce processus diminue avec la croissance des particules et s'arrête lorsque les particules ont atteint la même taille. Bien entendu, l'utilisation de tensioactifs, par exemple des ligands qui ont une forte affinité avec le métal considéré, favorisera le transfert d'atomes et donc la solubilité des petits cristaux ce qui permet un meilleur contrôle du processus de mûrissement d'Ostwald et l'amélioration de la distribution en taille. Prasad et al. ont d'ailleurs montré que l'affinité des ligands pouvait également influencer la taille finale des nanoparticules d'or par mûrissement d'Ostwald digestif.<sup>32</sup> Ainsi, des nanoparticules d'or de taille bien contrôlée ont pu être obtenues à partir d'une solution colloïdale de nanoobjets d'or polydisperses présentant des tailles de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres : l'addition de ligands à la solution colloïdale d'or à température ambiante conduit à l'obtention de particules plus petites (< 20 nm) mais toujours polydisperses ; lorsque la solution est portée à reflux, le processus de mûrissement d'Ostwald digestif est plus efficace et conduit à des nanoparticules monodisperses avec des tailles respectives de 4,7 nm, 8,6 nm, 7,2 nm et 7,2 nm respectivement pour les thiols (dodécane-thiol), les amines (dodécylamine), les silanes (octadécylamine) et les phosphines (trioctylphosphine). Pour des ligands de longueurs similaires (dodécane-thiol et dodécylamine) mais de groupement fonctionnels différents, la taille des particules obtenues est différente. Si la taille des nanoparticules est contrôlée par la thermodynamique alors deux effets opposés doivent être considérés: d'une part, l'énergie libre de surface de la particule augmente avec le rayon de courbure et favorise la formation de grosses particules ; d'autre part, l'établissement de liaisons ligand-métal entraînera un abaissement de l'énergie de surface proportionnel à la surface (car proportionnel au nombre de liaisons formées) et donc favorisera les particules plus petites. Dans le cas des thiols et des amines, le ligand thiol se lie plus fortement que le ligand amine avec la surface d'or et conduit donc à la formation de particules plus petites.

## **2-3-Recouvrement par tensioactifs et polymères : stabilisation des solutions colloïdales**

Afin de conserver les nanoparticules dans un état colloïdal stable et éviter l'agglomération et la précipitation, on peut jouer sur les phénomènes de répulsion électrostatique et stérique. En effet la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) suggère que la stabilité d'une particule est dépendante de son énergie d'interaction totale qui est la somme de forces antagonistes d'attraction et de répulsion interparticulaires, et dans une moindre mesure du potentiel chimique du solvant. Pour obtenir une solution stable il faut vaincre les forces d'attraction de Van der Waals en créant une barrière d'énergie résultant de forces répulsives.

Dans les solvants aqueux, une stabilisation électrostatique sera privilégiée par adsorption d'ions à la surface des nanoparticules, ce qui induit une force de répulsion coulombienne capable, si le potentiel électrique est suffisant, d'éviter l'agglomération et la coalescence. La stabilisation peut être influencée en faisant varier le pH, ou la force ionique de la solution.

Les polymères organiques peuvent stabiliser les nanoparticules par effet stérique que ce soit en solution aqueuse ou organique. Les polymères utilisés (gélatine, PVA, PVP, polystyrène...) sont adsorbés à la surface et créent un encombrement qui va empêcher physiquement l'agglomération tout en augmentant la solubilité. Contrairement à la stabilisation électrostatique par les ions, l'adsorption d'un polymère à la surface d'une nanoparticule ne changera pas ou peu les propriétés électroniques. Par contre, l'accès à la surface de la particule sera plus difficile.

La stabilisation électrostérique combine les deux phénomènes préalablement exposés. Après synthèse les nanoparticules sont recouvertes de tensioactifs comprenant une tête polaire hydrophile et un corps formé d'une longue chaîne carbonée hydrophobe et encombrante qui va accroître la solubilité dans les solvants apolaires. Ainsi, la réduction sous pression d' $H_2$  de sels métalliques  $MX_n$  (avec  $M = Ru, Rh, Pt$ ) en présence de trialkylamines donne accès à des solutions colloïdales stabilisées par des halogénures de trialkylammonium.<sup>33</sup> La stabilisation électrostérique peut être aussi accomplie par l'adsorption de polymères, ou de ligands comportant des chaînes latérales ionisables, sur les nanoparticules.<sup>34</sup>

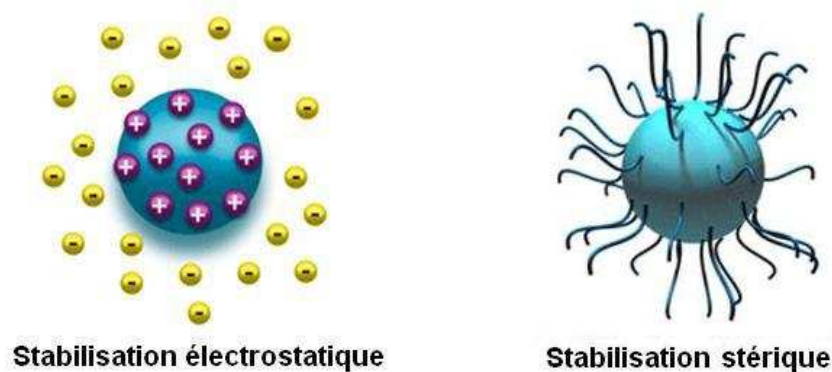


Figure 1-7 : Les différents modes de stabilisation d'une particule (adapté de <sup>35</sup>)

Les nanoparticules synthétisées en solvant organique peuvent être fonctionnalisées par échange de tensioactifs ou par addition de tensioactifs (fig. 1-8, respectivement a et b). On entend par échange, le remplacement total ou partiel après synthèse des ligands originels par d'autres possédants des groupes fonctionnels pouvant s'accrocher plus fortement à la surface des particules (les thiols par exemple sur une surface métallique). Ces molécules peuvent être munies, à l'autre extrémité, d'un groupe fonctionnel polaire permettant la dispersion dans l'eau ou une fonctionnalisation ultérieure.

L'addition de tensioactifs est réalisée par ajout de nouveaux ligands dont le corps amphiphile vient s'adsorber sur ceux du tensioactif originellement présent sur la nanoparticule formant ainsi une double couche par interaction hydrophobe de Van der Waals. Les têtes polaires sont exposées à l'extérieur des nanoparticules ce qui les rend solubles en milieu aqueux.

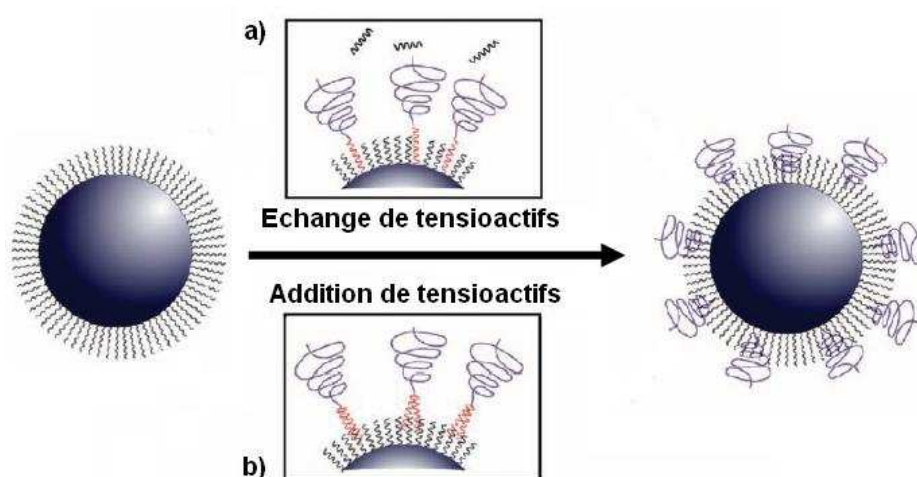


Figure 1-8 : Stratégies pour modifier la chimie de surface d'une nanoparticule synthétisée en solvant organique : a) par échange direct des tensioactifs originels ; b) par addition et adsorption de tensioactifs sur les ligands originaux (adapté de la référence<sup>36</sup>)

Bien entendu, les points évoqués concernant l'influence des ligands sur l'énergie de surface et la fonctionnalisation des hybrides IO s'appliquent également aux hybrides IIO avec toutefois des points particuliers qui seront discutés au cours du paragraphe suivant.

### **3-Les nanomatériaux hybrides IIO**

En réponse à la demande de nanomatériaux toujours plus performants, des nanomatériaux hybrides IIO ont vu le jour. Comme nous le verrons dans ce paragraphe, ceux d'architecture cœur-coquille, sont communément obtenus en faisant croître une couche uniforme inorganique sur un nanocristal préformé. Le but peut être d'ajuster la fluorescence d'un objet, préserver les propriétés magnétiques de nanoparticules ou encore faciliter l'accroche de molécules organiques à leur surface. Contrairement à ces hybrides cœur-coquille, les hétérodimères sont obtenus par nucléation et croissance centrée sur un plan spécifique d'une nanoparticule préformée et peuvent dans certains cas, conserver les propriétés originelles des deux domaines.<sup>38, 98</sup> Mais dans d'autres cas, les transferts d'électrons à travers l'interface des deux constituants inorganiques peuvent modifier les propriétés des domaines individuels et/ou induire des propriétés nouvelles. Par exemple des matériaux composites Au-oxyde métallique montrent une activité catalytique plus haute pour l'oxydation de CO que les nanoparticules d'or originelles.<sup>87</sup> De plus les hétérodimères présentent l'avantage de disposer de chimies de surface différentes, ce qui facilite la régiofonctionnalisation et en fait des plateformes idéales pour le développement de nouveaux outils thérapeutiques et de diagnostics.

Par la suite, nous nous intéresserons principalement à la composante II de ces hybrides IIO, ne discutant de la couche organique que lorsque celle-ci influe sur la structure interne II.

#### **3-1-Les paramètres à prendre en compte**

L'énergie de surface des différents matériaux constituant un cœur-coquille ou une couche mince bimétallique contribue thermodynamiquement à l'ordre chimique au sein du matériau hybride. Ainsi, le matériau inorganique présentant la plus faible énergie de surface aura

tendance à se localiser en surface pour diminuer l'énergie globale du système. L'influence des ligands sur l'énergie de surface présentée précédemment (cf. 2-2) est donc prépondérante dans la synthèse de nanomatériaux hybrides IIO comme démontré dans le cas du système PdCu, dont la surface est naturellement enrichie en Cu, mais qui se réorganise par un enrichissement de la surface en Pd lors de l'adsorption de CO.<sup>37</sup> Les différences structurales, les propriétés de miscibilité et ségrégation sont également à prendre en compte pour concevoir des nanomatériaux hybrides d'architecture désirée.

### 3-1-1-Différence de paramètres structuraux

La croissance d'un matériau sur un germe préformé de composition différente va dépendre en partie de la structure cristallographique. L'épitaxie sera en principe favorisée par les éléments de symétrie que les deux structures ont en commun et un faible écart entre les paramètres de mailles. Toutefois le rayon de courbure des germes peut faciliter la croissance en épitaxie de deux matériaux dissemblables en s'accommodant des effets de tension qui seraient survenus dans un système planaire. Kwon et al.<sup>38</sup> ont étudié les effets de différence de paramètres de mailles en étudiant la formation d'hétérojonctions entre des particules de structure cubique de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (spinelles) d'un paramètre de maille de 8,35 Å et des particules semi-conductrices de ZnS, CdS et HgS de paramètres croissants (respectivement 5,35, 5,83 et 5,85 Å) et de structure cubique (type blende). Après synthèse et dans tous les cas, les plans cristallographiques de jonctions sont les mêmes (111) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -(111)MS avec M= Zn, Cd et Hg. Les particules isolées, dimères et oligomères ont été comptées (fig. 1-9). Pour chaque système on observe une corrélation entre l'augmentation des tensions entre les particules dues à la différence de paramètres de mailles et le nombre décroissant d'hétérojonctions générées. Ainsi le système  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnS}$  est moins tendu et est composé majoritairement d'oligomères alors que les systèmes  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CdS}$  et  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-HgS}$  conduisent majoritairement à des dimères ou à des particules isolées. Bien sûr il ne faut pas perdre de vue que d'autres paramètres comme l'affinité spécifique des ligands peuvent entraîner la passivation de certaines faces et donc influencer la formation d'hétérojonctions. A noter que, dans le cas où les particules de CdS et ZnS présentent une structure hexagonale (type wurtzite), la formation d'hétérojonctions avec  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de structure cubique est possible.

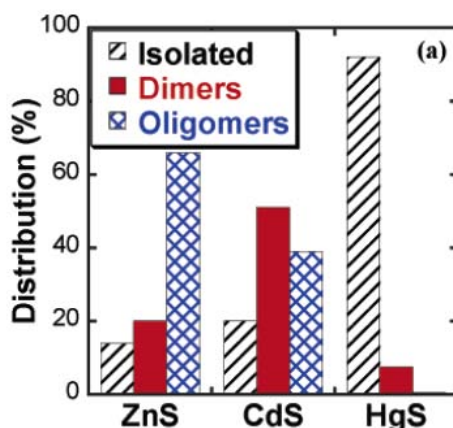


Figure 1-9 : Distribution des particules isolées, de dimères et d'oligomères dans les systèmes  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnS}$ ,  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CdS}$  et  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-HgS}$ .<sup>38</sup>

### 3-1-2-Miscibilité et ségrégation

Les diagrammes de phases de nombreux bimétalliques ont été étudiés dans le massif et sont largement utilisés depuis des décennies. Ils donnent des indications sur la miscibilité et la structure des phases selon la composition et la température à une pression donnée. Cela dit, il n'est pas évident d'appliquer ces données à des systèmes nanométriques, les propriétés à cette échelle pouvant différer des propriétés macroscopiques (diminution de point de fusion, contraction de structure, structures nouvelles...).

Il a été montré dans le massif, que pour des alliages homogènes bimétalliques on observait une corrélation linéaire entre le paramètre de maille et la composition, appelée loi de Vegard.<sup>39</sup> A l'échelle du nanomètre, cette loi a pu être vérifiée, notamment dans notre équipe, sur le système miscible PtRu.<sup>40</sup>

De façon intéressante, pour certains systèmes immiscibles dans le massif, il s'avère que la loi de Vegard est respectée à l'échelle du nanomètre suggérant la formation d'alliage, par exemple dans le système AuPt.<sup>41</sup> Le constat est le même pour le système AgPt qui s'avère être miscible pour des tailles de 8 nm. Peng et al. ont par contre montré qu'un recuit à 700°C pouvait induire une ségrégation des métaux et une transition de phase.<sup>42</sup>

Récemment, Wang et al. ont réalisé une étude théorique complète en utilisant la DFT (Density Functional Theory) pour déterminer les énergies de ségrégation pour 132 systèmes bimétalliques. Les calculs ont été réalisés sur des modèles de cuboctaèdres de 55 atomes

contenant une impureté soit au cœur soit sur la coquille. L'énergie de ségrégation est obtenue en calculant la différence d'énergie entre ces deux cuboctaèdres, les résultats obtenus fournissent des indications sur la tendance qu'aura un élément (minoritaire en composition) à se situer préférentiellement en cœur ou en coquille (fig. 1-10). La matrice colorée ci-dessous (fig. 1-11) illustre cette tendance, par exemple le Pt à l'exception des systèmes PtAu, PtAg, PtCu et PtPd sera préférentiellement localisé en coquille ( $\Delta E < 0$  eV). De plus ces travaux ont montré la prépondérance de l'énergie de cohésion comme facteur clé ainsi que du rayon atomique pour décrire l'énergie de ségrégation.<sup>43</sup>

Bien évidemment, cette étude présente des tendances générales et ne prend pas en compte l'action de ligands organiques pouvant s'adsorber et induire dans un cas extrême une architecture inverse. De plus, les calculs ne considèrent qu'un atome d'impureté à la surface du cuboctaèdre, il se peut que la modification de la tension de surface engendrée par le recouvrement d'un plus grand nombre d'atomes et la possibilité de former des liaisons entre atomes d'impuretés bouleversent ces résultats.

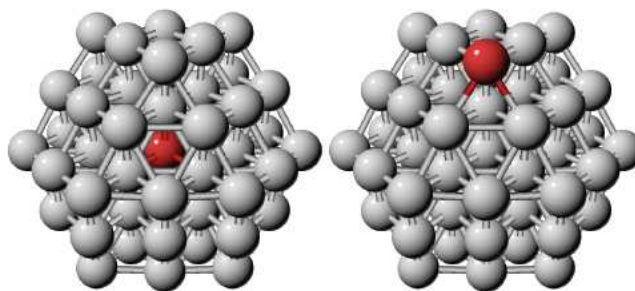


Figure 1-10 : Modèles de cuboctaèdre de 55 atomes utilisés pour déterminer les énergies de ségrégation.<sup>43</sup>

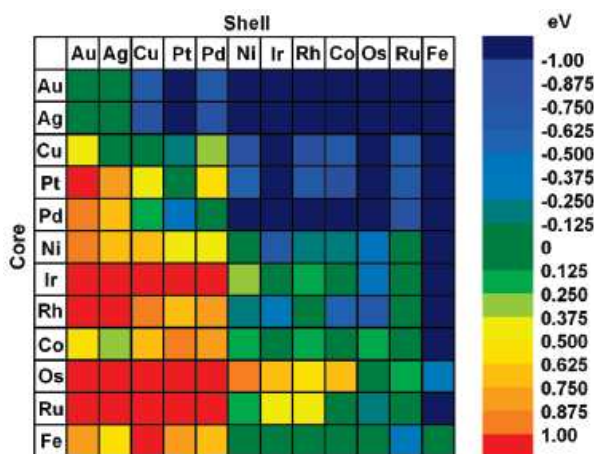


Figure 1-11 : Matrice présentant l'énergie de ségrégation d'une impureté dans une nanoparticule de 55 atomes pour 12 métaux de transition.<sup>43</sup>



Pour conclure, les travaux tentant de déterminer les tendances dans les architectures II de types cœur coquille reposent principalement sur l'observation de résultats expérimentaux d'un nombre limité de systèmes binaires dont il faut s'assurer au préalable qu'ils sont thermodynamiquement stables. L'ordre chimique dans ces matériaux est souvent expliqué en termes d'énergie de surface, de taille d'atomes, d'énergie de cohésion. Ainsi les métaux présentant une grande énergie de surface ou une grande cohésion tendraient à se retrouver dans le cœur du bimétallique. De la même façon, le métal présentant le rayon atomique le plus petit aura tendance à se retrouver au cœur afin de diminuer les tensions. Même si la prévalence, l'interaction et la compétition entre ces différents facteurs restent mal connues, ils sont à prendre en compte pour concevoir les matériaux hybrides désirés.

Finalement, il est aussi possible de jouer sur les paramètres de cinétiques de décomposition de précurseurs métalliques pour synthétiser des systèmes hors équilibre. Ainsi en faisant varier la cinétique de réduction de précurseurs métalliques l'équipe a synthétisé des nanoparticules Fe@Rh et Rh@Fe dans des environnements chimiques similaires (ligands amines en surface).<sup>44, 45, 46</sup> D'autres nanomatériaux hybrides IIO, combinant un métal de transition 3d et un métal 4d ont été préparés en tirant parti des différences de réactivité des précurseurs métalliques. Notamment, Teranishi et al. ont synthétisé le système Pd@Ni par réduction de l'acétate de nickel par le solvant propanol en présence de nanoparticules de palladium préformées. Ces dernières assistent la réduction des ions Ni(II), favorisant la localisation du Ni (0) à leur surface.<sup>47</sup> Une autre méthode a été utilisée pour synthétiser le système inverse. Ainsi, Son et al. ont synthétisé des nanoparticules Ni@Pd à partir des précurseurs métal-trioctylphosphine (Ni-TOP et Pd-TOP). La stratégie élaborée, tire avantage de la plus grande stabilité thermique de Pd-TOP par rapport à Ni-TOP. La décomposition successive est réalisée en « one pot » dans l'oleylamine en formant tout d'abord des germes de nickel à 205 °C puis en décomposant le Pd-TOP à 235 °C pour déposer une couche de palladium sur les germes de nickel.<sup>48</sup>

### 3-2-Les nanoalliages : gestion de la transition ordre/désordre

Dans ce paragraphe, nous traiterons des alliages de composition homogène que nous dénommerons tout simplement « alliage » par commodité. Nous avons vu précédemment que les systèmes bimétalliques miscibles (PtRu, CoRh) et immiscibles dans le massif (AgPt, AuPt) peuvent à l'échelle du nanomètre former des alliages (cf. 3-1-2). Nous allons maintenant plus particulièrement nous focaliser sur les alliages magnétiques miscibles dans le massif et l'influence de la thermodynamique, de la cinétique, de la taille et des interactions chimiques sur l'ordre chimique et la transition ordre-désordre au sein de ces hybrides IIO.

Dans le but d'obtenir des dispositifs de stockage magnétique de haute densité, de gros efforts ont été fournis afin de synthétiser des nanoparticules de petites tailles (<10 nm) avec une stabilité vis-à-vis de la fluctuation thermique qui permettrait de conserver une direction d'aimantation invariable au cours du temps. Ainsi, les recherches se sont focalisées notamment sur les alliages bimétalliques combinant des éléments paramagnétiques 3d et des éléments 4d ou 5d et présentant une grande anisotropie magnétique tels que les systèmes CoPt, FePt, CoRh et FePd. D'après leurs diagrammes de phase, ces alliages sont ordonnés dans le domaine  $L1_0$ , lorsque leur composition est proche de l'équimolarité et en dessous d'une température de transition ordre-désordre ( $T_c^{\text{massif}}$ ) (fig. 1-12), structure ordonnée qu'il faut atteindre pour bénéficier de l'anisotropie magnétique la plus importante.

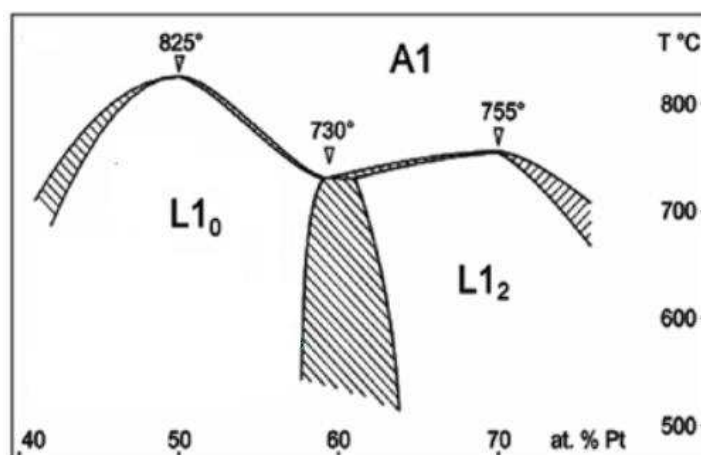


Figure 1-12 : Diagramme de phase du système CoPt.<sup>49</sup>

Alloyeau et al. ont étudié l'effet de taille sur le processus ordre-désordre pour des alliages CoPt. Des plots d'alliages désordonnés  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ , d'épaisseur de 0,5 et 1 nm pour des diamètres respectifs de 2 et 3 nm, ont été synthétisés par une technique de dépôt par laser pulsé sur des substrats de carbone amorphe. Les deux échantillons ont subi des recuits à 650 ou 750°C pour induire la diffusion des atomes et ordonner l'alliage (i.e.  $T_c^{\text{massif}}_{\text{CoPt}} = 825^\circ\text{C}$ ). Après recuit à 650°C, la taille évolue très peu, par contre pour un recuit à 750 °C la taille moyenne et la polydispersité évoluent en conséquence des phénomènes de coalescence et de mûrissement d'Ostwald. En raison de la polydispersité, des analyses locales de l'ordre au sein des alliages CoPt ont permis de corréler la taille des nanoobjets et leur état d'ordre ou de désordre. Les résultats indiquent que pour une épaisseur nominale de 0,5 nm et quelque soit la température de recuit la phase ordonnée  $L1_0$  n'est jamais observée et que la structure est cfc (i.e. phase A1 dans le diagramme de phase ci-dessus). Il en est de même pour les nanoparticules de 1 nm d'épaisseur recuites à 650°C. Finalement, seules les nanoparticules de 1 nm d'épaisseur et d'un diamètre supérieur à 3 nm, recuites à 750 °C, présentent une phase ordonnée  $L1_0$ . Les simulations Monte Carlo ont permis d'établir que la température de transition ordre-désordre de nanoparticules CoPt est déplacée vers des températures plus faibles que  $T_c^{\text{massif}}$  lorsque la taille diminue. Ainsi, pour des nanoparticules de 2,5 et 3 nm les températures de transitions ( $T_c^{\text{nanoparticule}}$ ) sont de 600 et 650°C respectivement. Cette étude montre que la température de transition ordre-désordre décroît lorsque la taille des nanoparticules diminue en accord avec les observations expérimentales et qu'il est possible d'induire une transition de phase de plus petites nanoparticules (1 nm) en effectuant un recuit plus long à faible température (500 °C).<sup>50</sup>

D'autres études théoriques ont été menées pour déterminer les paramètres influençant le phénomène ordre-désordre. Notamment sur l'alliage magnétique dur le plus étudié FePt, qui présente l'anisotropie magnétique la plus forte de tous les systèmes 3d/4d, 3d/5d préalablement énoncés. Seule la structure ordonnée de cet alliage présente les propriétés magnétiques recherchées. Stable thermodynamiquement à l'état massif, la phase  $L1_0$  de FePt est très difficile à obtenir à l'échelle nanométrique en solution. Müller et al. ont étudié l'influence de la taille, de la composition et de la ségrégation de surface sur la transition ordre-désordre par simulations Monte Carlo. L'influence de la ségrégation de surface a été étudiée sur un modèle d'octaèdre tronqué de 7 nm (12934 atomes) en fonction de la composition qui varie de  $\pm 4\%$   $\text{Fe}$  autour de la composition idéale d'une nanoparticule ordonnée  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ . Les calculs montrent que les atomes de platine ont tendance à ségréger en surface couvrant totalement les facettes (001) dans le cas d'une nanoparticule de composition

idéale et enrichissant les facettes (001) pour des compositions avec des atomes de fer en excès (i.e. +4 et +2%<sub>Fe</sub>). A toutes les compositions, les particules sont ordonnées selon une phase  $L1_0$  mais la ségrégation préférentielle d'un élément à la surface va tout de même appauvrir le cœur de la particule en atomes ségrégés, modifier localement l'empilement  $L1_0$  et donc générer un désordre.

Evidemment, les nanoparticules FePt synthétisées en laboratoire sont recouvertes de ligands qui vont modifier le phénomène de ségrégation. Ainsi, si l'on considère que l'acide oléique se lie plus fortement avec les atomes de fer qu'avec les atomes de platine, la ségrégation de surface sera inversée. Les simulations réalisées montrent qu'il existe une dépendance entre le degré de ségrégation du fer à la surface, l'ordre  $L1_0$  au sein de la particule et l'affinité du ligand avec les atomes de fer.<sup>51</sup> Ainsi, considérons une particule de composition idéale ( $Fe_{50}Pt_{50}$ ) d'un diamètre de 4 nm composée de 2406 atomes, les sites de surface représentent 752 atomes (soit 31%). Dans le cas où tous les sites de surface sont occupés par des atomes de fer alors l'ordre  $L1_0$  va disparaître, la composition du cœur de la particule d'environ 72 % atomes de platine va induire un changement de phase au profit de la formation de domaines  $L2_0$  ( $FePt_3$ ). Cette étude met en évidence l'influence des ligands sur l'ordre chimique dans un alliage.

Des nanoalliages magnétiques doux, comme FeNi, ont également été synthétisés en solution, notamment par notre équipe par réduction simultanée de  $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$  et  $Ni[(COD)_2]$  à 150 °C sous pression d' $H_2$  dans l'anisole en présence d'un mélange de ligands HDA/acide stéarique (AS). Les études WAXS réalisées sur des nanoparticules monodisperses de  $Fe_1Ni_1$  de 2,8 nm ont montré qu'elles adoptaient une structure de type  $\beta$ -Mn différente des structures cc ou cfc observées pour le massif et pour d'autres systèmes NiFe nanostructurés. Dans cette structure, il existe beaucoup de sites non équivalents et les atomes sont situés dans des environnements polytétraédriques. Par la suite, nous utiliserons plus communément le terme de « structure polytétraédrique » pour ce type d'arrangement. La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) incluant l'étude des spectres EXAFS et XANES suggère que Fe et Ni malgré des rayons atomiques proches ne seraient pas dans le même environnement et seraient ségrégés. Ceci est confirmé par la spectrométrie Mössbauer du  $^{57}Fe$  dont le spectre à 5K est un sextuplet qui peut être ajusté notamment à l'aide de quatre contributions : deux proches de celles observées pour NiFe dans le massif, une autre attribuée à du fer dans un environnement riche en nickel et la dernière attribuée à une phase de fer ségrégée dont le fort déplacement isomérique peut être attribué à des effets de surface. Ainsi, ces résultats peuvent être interprétés par l'existence d'une architecture cœur-coquille (cf. §3-3) avec un cœur riche en

nickel, une coquille riche en fer et un gradient de composition du cœur à la surface. Par contre lorsque cette synthèse est effectuée uniquement en présence de ligand HDA, les nanoparticules obtenues sont plus grosses et les études WAXS montrent clairement l'adoption d'une structure cfc avec des paramètres identiques à ceux du NiFe massif, tandis que la ségrégation du fer en surface est à nouveau confirmée. Du point de vue de l'ordre chimique au sein de ces particules, les conditions de synthèse jouent un rôle déterminant, ainsi une différence de cinétique de réaction pourrait expliquer ce gradient de composition dans l'alliage. En revanche, en ce qui concerne l'action des ligands, étant donné que l'enrichissement du fer en surface est observé dans les deux systèmes (i.e. HDA/AS et HDA seule), l'interaction préférentielle entre l'acide stéarique et le fer ne semble pas être le moteur de cette architecture. Par contre, il est clair que l'utilisation de HDA comme seul ligand, plus labile, permet une croissance des nanoparticules. L'augmentation de la taille peut induire la transition de phase et permettre la formation d'un arrangement cfc au détriment d'une structure polytétraédrique moins stable thermodynamiquement.<sup>52</sup>

Si combiner deux matériaux inorganiques au sein d'un même objet est déjà un défi en soi, contrôler l'ordre chimique d'un alliage est d'autant plus complexe. En effet, de façon générale lorsqu'on synthétise un hybride IIO, la cinétique de décomposition des précurseurs contrôle l'architecture de l'objet qui se retrouve parfois dans un état métastable. Même pour des systèmes bimétalliques totalement miscibles dans le massif et dont les paramètres structuraux sont proches, les effets de tailles, les interactions chimiques et la thermodynamique sont autant de paramètres qui peuvent induire la transition ou la ségrégation de phase et le désordre. Ainsi, il n'existe que très peu d'exemples d'alliage vrai synthétisé par voie chimique. Aussi, la frontière entre alliage homogène et hybride IIO de type cœur coquille est parfois mince.

### **3-3-Les systèmes de type cœur-coquille**

Les nanoparticules cœur-coquille sont les nanoobjets hybrides IIO les plus commentés dans la littérature et les effets synergiques potentiels résultants de la combinaison de deux matériaux font qu'ils sont étudiés de façon intensive. Leurs propriétés dépendent de la structure du cœur, de la coquille mais aussi grandement des interactions d'interfaces. De plus, ce type de

matériau hybride offre potentiellement la possibilité de contrôler les propriétés en jouant sur la composition chimique et les tailles relatives du cœur et de la coquille.

Nous présenterons les principaux exemples d'hybrides IIO de type cœur-coquille et discuterons des effets de cette architecture sur les propriétés.

### **3-3-1-Association de semi-conducteurs**

Les premiers exemples de nanoobjets de type cœur-coquille sont des nanocristallites de semi-conducteurs fluorescents où la croissance de CdSe sur des germes ZnS (et *vice versa*) est réalisée dans un milieu micellaire.<sup>53</sup> En règle générale, la littérature rapporte la combinaison de différents semi-conducteurs (comme CdSe, CdS, CdTe, ZnS, ZnSe) dans lesquels la coquille est constituée d'un matériau dont le « band gap » est plus grand en énergie que celui du semi-conducteur de cœur, ce qui permet d'accroître la robustesse et d'améliorer le rendement quantique du cœur.<sup>54, 55</sup> C'est le cas des systèmes de type CdSe@ZnS et CdSe@CdS dans lesquels le confinement des porteurs de charge dans le cœur induit une forte fluorescence.

De façon plus élaborée, l'ajout d'une couche intermédiaire de CdS ou ZnSe entre un cœur de CdSe et une coquille externe de ZnS permet de réduire les tensions dues à la différence de paramètre de maille et donc les défauts structuraux qui sont généralement au détriment de la photoluminescence.<sup>56</sup>

Dans ces nanomatériaux hybrides, les effets d'interfaces et la synergie entre les différents semi-conducteurs, induisent de nouvelles propriétés optiques impossibles à atteindre dans les matériaux isolés.

### **3-3-2-Cœur magnétique et coquille passivante**

Les nanoparticules métalliques magnétiques sont extrêmement réactives, notamment vis-à-vis de l'air. L'oxydation entraînant une perte d'aimantation, il convient pour la plupart des applications, de développer des stratégies de recouvrement par une couche inerte pour permettre la conservation des propriétés magnétiques optimales. Les oxydes métalliques, certains matériaux inorganiques (graphite et SiO<sub>2</sub>) et les métaux nobles sont couramment

utilisés pour protéger des cœurs de Fe, Co et Ni. De plus cette coquille protectrice présente la possibilité d'une fonctionnalisation ultérieure.

### **3-3-2-1-Oxydation ménagée**

La méthode la plus directe pour protéger des nanoparticules est de passiver la surface par une oxydation douce. Cette stratégie a été réalisée de manière contrôlée par action d'air synthétique sur des nanoparticules de cobalt fraîchement préparées. La couche de CoO formée protège la particule contre une oxydation ultérieure formant ainsi une architecture cœur-coquille Co@CoO.<sup>57</sup> De plus, la proximité entre un matériau ferromagnétique et un matériau antiferromagnétique accroît le champ coercitif ( $H_c$ ) ce qui est idéal pour des applications de stockage de l'information. Toutefois, cette technique nécessite de travailler sur des nanoparticules suffisamment grandes pour que le cœur métallique restant suffise à assurer les propriétés magnétiques requises, ce qui en revanche limite la densité de stockage d'informations.

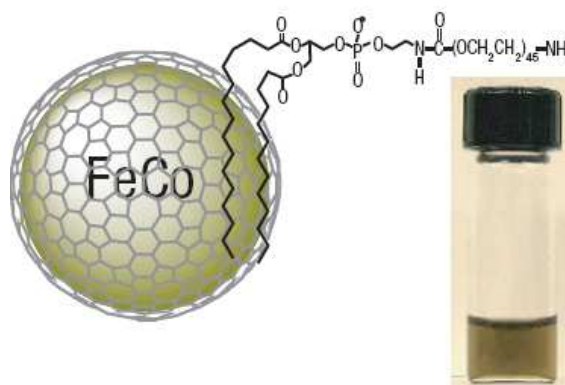
### **3-3-2-2-Carbone**

La protection d'un cœur magnétique par une coquille de carbone présente l'avantage à la fois d'une forte stabilité chimique notamment vis-à-vis de l'oxydation et de la lixiviation en milieu acide et d'une chimie de surface compatible pour une fonctionnalisation ultérieure. Ces caractéristiques font de ce type de système une plateforme idéale pour des applications biomédicales.<sup>58</sup>

Les techniques physiques comme l'ablation laser, l'irradiation électronique « arc-discharge » en présence de nanoparticules métalliques permettent de former des couches de carbone suffisamment bien cristallisées pour empêcher la pénétration de l'oxygène. Les nanoparticules magnétiques ainsi protégées restent stables et conservent leur aimantation pendant plusieurs mois.<sup>59</sup>

Lu et al. ont présenté la synthèse de nanoparticules de cobalt monodisperses enrobées de polymère à base d'alcool furfurylique servant de source de carbone. Enfin, ils obtiennent après pyrolyse, des structures cœur-coquille Co@C d'environ 11 nm stable vis-à-vis de l'oxydation. D'autres sources de carbone ont également été testées avec moins de succès (CTAB, Pluronic123).<sup>60</sup>

Bien que ces systèmes présentent de nombreux avantages, la distribution en taille est souvent large, les particules sont souvent agglomérées et contiennent parfois des carbures, ce qui n'est pas le cas pour les nanoparticules FeCo@C<sub>graphite</sub> de 4 et 7 nm préparées par Seo et al.. Ces objets présentent une aimantation à saturation forte 215 et 162 A.m<sup>2</sup>.kg<sub>métal</sub><sup>-1</sup>. La couche de graphite enrobant l'alliage FeCo le préserve de l'oxydation et conserve une aimantation forte après un mois d'exposition à l'air. De plus, le transfert des nanoparticules en milieu aqueux est possible par fonctionnalisation de cette coquille par des interactions non covalentes avec les chaînes hydrophobes de phospholipide-PEG (fig. 1-13).



*Figure 1-13 : Représentation schématique d'une nanoparticule FeCo@C<sub>graphite</sub> fonctionnalisée par un phospholipide-PEG. Photographie de nanoparticules dispersées dans du liquide physiologique (Phosphate Buffered Saline, PBS).<sup>61</sup>*

L'enrobage par une couche de graphite est dans ce cas très efficace pour protéger un cœur métallique de l'oxydation. Cependant, les moyens mis en œuvre pour synthétiser de tels objets sont très lourds. En effet, des sels de fer et cobalt ont tout d'abord été incorporés dans une matrice de silice par imprégnation dans le méthanol. Après évaporation du solvant, une réduction a été effectuée à 800 °C sous H<sub>2</sub> pour former les nanoalliages de FeCo suivit d'un dépôt de graphite réalisé par CVD. Enfin la matrice de silice est dissoute dans l'acide fluorhydrique.<sup>61</sup>

D'autres stratégies plus aisées ont été employées pour protéger, au moins temporairement, un cœur métallique de l'oxydation notamment par l'utilisation de silice.



### 3-3-2-3-Silice

Pour protéger des cœurs métalliques, Zhao et al. ont fait croître une première couche de silice fine et dense sur des particules d'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de 120 nm par la méthode de Stöber dans l'ammoniaque,<sup>62</sup> suivi de la formation d'une deuxième couche par ajout d'un mélange TEOS/n-octadecyltriméthoxysilane. Après calcination à 550 °C la deuxième couche devient mésoporeuse, le cœur d'hématite est réduit en Fe(0) sous atmosphère d' $\text{H}_2$  à 450 °C. Ce matériau combinant des propriétés magnétiques et une structure mésoporeuse en surface est pressenti pour des applications biomédicales de libération de principes actifs de façon ciblée.<sup>63</sup>

Dans le but de contrôler la taille de la couche de silice, des techniques par microémulsions ont été développées dans lesquelles des oxydes de fer sont encapsulés dans des nanosphères de silice. Après réduction sous pression d' $\text{H}_2$  à 440 °C une couche de  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  est formée à la surface des nanocristaux de fer- $\alpha$ , cette couche est responsable de la stabilité du système vis-à-vis de l'oxydation.<sup>64</sup>

Toutefois ce type de recouvrement présente quelques inconvénients, notamment sa limitation aux oxydes magnétiques. En effet, la plupart des matériaux hybrides  $\text{Fe@SiO}_2$  sont obtenus après une étape de réduction en fin de synthèse. La difficulté réside dans le fait que la silice se dépose difficilement sur le métal pur. Ceci est dû au manque de groupement hydroxo à la surface. La diffusion de l'oxygène à travers les pores de la silice peut dans ce cas oxyder le cœur métallique au cours du temps.

Néanmoins, la silice présente l'avantage d'une bonne stabilité en milieu aqueux, c'est une plateforme idéale pour la fonctionnalisation. De ce fait, en plus des nanoparticules magnétiques précitées, les systèmes hybrides comportant un cœur fluorescent et une coquille de silice fonctionnalisable, ou les systèmes du type  $\text{Au@SiO}_2$  s'avèrent prometteurs dans le domaine biomédical.<sup>65, 66</sup>

### 3-3-2-4-Métaux nobles

Les métaux nobles sont également fréquemment utilisés pour protéger des nanoparticules métalliques de l'oxydation. L'Au et l'Ag sont les plus communément utilisés. Particulièrement l'or qui possède les avantages d'être à la fois non toxique, biocompatible et

fonctionnalisable avec des agents biologiques.<sup>67</sup> Le système Fe@Au présente d'ailleurs un intérêt tout particulier dans le domaine biomédical pour son fort potentiel dans les applications de biodiagnostic, de biocapteur, l'or ayant la particularité de ne pas influencer sur les propriétés magnétiques (coercivité, température de blocage).<sup>68</sup> De plus, dans l'une des seules études théoriques concernant Fe@Au, Sun et al. ont calculé les moment magnétiques d'un atome de fer par une méthode DFT pour différentes tailles de clusters  $Fe_1Au_n$  (avec  $n = 1, 12$  et  $54$ ). Les valeurs obtenues sont toutes supérieures à la valeur du massif ce qui indique que la couche d'or améliorerait les propriétés magnétiques. De plus, un moment magnétique est induit seulement sur la première couche d'or (à l'interface Fe/Au), l'ajout d'une couche d'or plus épaisse sur un cœur de fer n'aura donc pas d'influence sur l'aimantation globale du système.<sup>69</sup>

Depuis la fin des années 90, la synthèse d'objets cœur-coquille Fe@Au a été expérimentée de diverses manières (cf. tableau 1-15). Cependant, les objets obtenus se révèlent souvent oxydés,<sup>70, 71</sup> ou, dans le cas où l'aimantation à saturation est forte, un suivi par spectrométrie Mössbauer au cours du temps a montré que les nanoparticules n'étaient pas stables vis-à-vis de l'oxydation ce qui indique que le recouvrement du cœur n'est pas complet ou que la coquille d'or est perméable à l'oxygène dû à la présence de joints de grains.<sup>72, 73</sup>

Technique	taille (nm) (cœur : coquille)	précurseurs	réducteur	aimantation ( $A.m^2.kg_{Fe}^{-1}$ )	réf.
Microémulsion	6 :2	FeSO <sub>4</sub>	NaBH <sub>4</sub>	-	2001 <sup>70,71</sup>
	20	HAuCl <sub>4</sub>	NaBH <sub>4</sub>	152	2004 <sup>73</sup>
	10		NaBH <sub>4</sub>	162	2005 <sup>72</sup>
	entre 5 et 25		NaBH <sub>4</sub>	-	2007 <sup>74</sup>
Transmétallation partielle	11 :2,5	FeCl <sub>3</sub> HAuCl <sub>4</sub>	Na/naphtalène transmétallation	170	2005 <sup>68</sup>
Réduction / décomposition	large distribution	FeCl <sub>2</sub> /FeCl <sub>3</sub> HAuCl <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH 100°C	-	2006 <sup>75</sup>
Décomposition Thermique / ablation laser	18 :3	Fe(CO) <sub>5</sub> Au (s)	240 °C acide oléique laser (523nm)	210	2006 <sup>76</sup>
Décomposition	9	Fe(CO) <sub>5</sub>	240 °C	-	2007 <sup>77</sup>
Thermique / polyol	10,2 :2,3	Au(acétate)	1,2-hexadécandiol	59	2009 <sup>78</sup>

Tableau 1-15 : Synthèse d'hybrides cœur-coquille Fe@Au

Les nanoparticules d'alliage FePt présentées préalablement ont été largement étudiées de façon expérimentale et théorique. Initialement recherchées pour des applications de stockage magnétique de l'information, avec un enrobage adéquat, elles pourraient trouver d'autres applications potentielles dans le domaine biomédical. Dans ce but, des cœurs de FePt de 4nm, préalablement synthétisés selon la méthode de Sun et al.,<sup>79</sup> ont été recouverts d'une couche protectrice d'or par décomposition thermique d'acétate d'or à 265 °C.<sup>80</sup>

### 3-3-3-Hybrides et propriétés plasmoniques

Au delà des effets sur la photoluminescence présentés préalablement dans la description des semi-conducteurs, d'autres effets sur les propriétés optiques ont été étudiés, notamment la résonance de plasmons de surface (RPS). Le but est principalement de décaler la RPS dans le proche IR de façon à utiliser ces nanoparticules comme médiateur d'hyperthermie pour le traitement des cancers de la peau. Alors qu'une nanoparticule d'or de 10 nm a une RPS centrée à 520 nm, l'ajout d'une couche d'oxyde de fer sur ce même cœur déplace le pic d'absorption vers de plus grandes longueurs d'ondes : 559 nm et 573 nm respectivement pour une couche d'oxyde de 2 nm et 3 nm.<sup>81</sup> Cet effet qui est dû à la valeur élevée de l'indice de réfraction de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , a été observé dans une moindre mesure sur le système  $\text{Au@SiO}_2$ .<sup>82</sup>

A l'inverse, la RPS pour une couche d'Or déposée sur des particules de silice est attendue dans le proche IR à cause de la morphologie « sphère creuse » particulière des nanocoquilles. Ainsi, Hirsch et al. ont tout d'abord synthétisé des nanoparticules de silice par la méthode de Stöber,<sup>62</sup> puis ont greffé une couche organique comportant des groupements amines tournés vers l'extérieur des nanoparticules. Après mélange des hybrides IO obtenus avec une solution colloïdale de nanoparticules d'or (2-3 nm), ces dernières s'adsorbent aux groupements amines pour former des édifices cœur-coquille  $\text{SiO}_2\text{@Np-Au}$ . Enfin,  $\text{HAuCl}_4$  est réduit sur les nanoparticules d'or qui agissent comme des sites de nucléation pour faire croître une coquille d'or homogène, les particules obtenues présentent un pic d'absorption à 820 nm.<sup>83, 84</sup>

### 3-4-Les hétérodimères

Lorsque l'énergie interfaciale entre deux matériaux est suffisamment grande ou que leur miscibilité est trop faible, une structure de type hétérodimère (voir « Janus ») peut être formée. Dans ce type d'hybride IIO, les matériaux sont ségrégués en deux domaines distincts dont la structure n'est pas centrosymétrique comme l'architecture cœur-coquille. En règle générale, la décomposition et la nucléation d'un premier précurseur métallique sont suivies par la croissance d'un second sur le germe préformé par le biais d'une hétérojonction pour conduire à ces objets. Ces systèmes pouvant combiner des oxydes métalliques (magnétique ou présentant des propriétés d'agent de contraste pour l'IRM), des métaux nobles pouvant servir de plateformes fonctionnalisables ou des quantum dots fluorescents ont un potentiel certain pour des applications biomédicales comme l'imagerie multimodale ou l'imagerie et la thérapie simultanées.<sup>85</sup>

#### 3-4-1-Domaine magnétique et métal noble

Les hétérodimères composés d'un domaine magnétique et d'un métal noble ont été largement étudiés. Comme nous le verrons au travers des exemples ci-dessous, l'intérêt pour ces systèmes est motivé par la modification des propriétés optiques du métal noble (cas de l'Au, Ag, ...) ou par la réactivité chimique nouvelle engendrée par l'association de ce type de domaines. Notamment le système Au-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, préparé par décomposition de Fe(CO)<sub>5</sub> sur des germes d'or suivie d'une oxydation à l'air. Les tailles respectives de chaque domaine peuvent être ajustées, la taille du domaine d'or peut varier de 2 à 8 nm en changeant la température de décomposition ou le ratio de précurseur par rapport au ligand. La taille du domaine de fer peut être ajustée de 4 à 20 nm en contrôlant le ratio entre Fe(CO)<sub>5</sub> et les nanoparticules d'or. Dans cette structure, les plans cristallographiques de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (111) croissent sur les plans (111) de Au.<sup>86</sup> Les interactions à l'interface et notamment le transfert d'électrons à travers l'hétérojonction peuvent induire de nouvelles propriétés : par exemple des nanoparticules de type Janus Au-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ont une activité catalytique concernant l'oxydation de CO, plus forte que les nanoparticules d'or originelles.<sup>87</sup> Cette synergie entre ces deux matériaux est uniquement due à un effet de jonction. Dans ce même système, les propriétés optiques présentent une variation due au contact avec le domaine de fer. La bande de résonance plasmon est décalée

de 18 nm vers les plus grandes longueurs d'ondes, 538 nm au lieu de 520 nm pour des particules d'or seules.<sup>86</sup> Ce changement s'explique par un transfert d'électrons du domaine d'or vers le domaine de fer.<sup>88, 96</sup> Quand ce transfert électronique est bloqué, les domaines gardent leurs propriétés respectives : par exemple dans l'hétérodimère Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> préparé en présence de soufre, une fine couche de soufre à l'interface des deux domaines va permettre au domaine d'argent de conserver la même résonance plasmon que des nanoparticules monométalliques d'argent.<sup>89</sup>

De la même façon Wang et al. ont décrit des hétérodimères de type Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Pt dont les tailles de domaines sont ajustables. Les études électrochimiques réalisées montrent un effet synergique concernant la catalyse de réduction de l'oxygène. En effet, le système bimétallique est 20 fois plus actif que les nanoparticules de platine seules, de plus l'efficacité peut être améliorée en augmentant la taille de la particule d'oxyde. Dans ce système, le platine est électroniquement enrichi par transfert des électrons libres de l'oxyde à travers l'hétérojonction. Ce type d'hétérodimère est suggéré pour une application dans les piles à combustible.<sup>90</sup>

Récemment Choi et al. ont rapporté une méthode générale et reproductible pour synthétiser des nanoparticules de type Janus avec des compositions d'oxydes (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO) et de métaux variées (Au, Ag, Pt, Ni). La synthèse consiste à décomposer des complexes métal oleylamine pour former des germes sur lesquels l'oléate de fer ou de manganèse va pouvoir se décomposer et croître.<sup>91</sup> Ces oxydes présentent l'avantage d'être de bons agents de contraste en IRM.<sup>92, 93</sup>

Alors que dans la méthode générale précédemment décrite, Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est formé par croissance de fer sur des germes d'argent, une méthode par ultrasons originale permet d'obtenir le même matériau hybride mais par croissance d'argent sur l'oxyde de fer. Les nanoparticules préformées d'oxyde de fer dispersées dans un solvant organique sont ajoutées à une solution aqueuse de nitrate d'argent. Une microémulsion est générée par ultrasons et les nanoparticules d'oxyde de fer s'assemblent à l'interface liquide-liquide. Les atomes d'argent nucléent sur les sites accessibles de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> puis croissent uniquement sur les nuclei existants jusqu'à consommation de tout le réactif (fig. 1-16). Les différences de chimie de surface des deux domaines ont été mises en évidence par la fonctionnalisation de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Ag respectivement par des dérivés de porphyrine et de dopamine. Cette méthode par microémulsion a également été mise en œuvre pour la synthèse d'autres systèmes FePt-Ag, Au-Ag.<sup>94</sup>

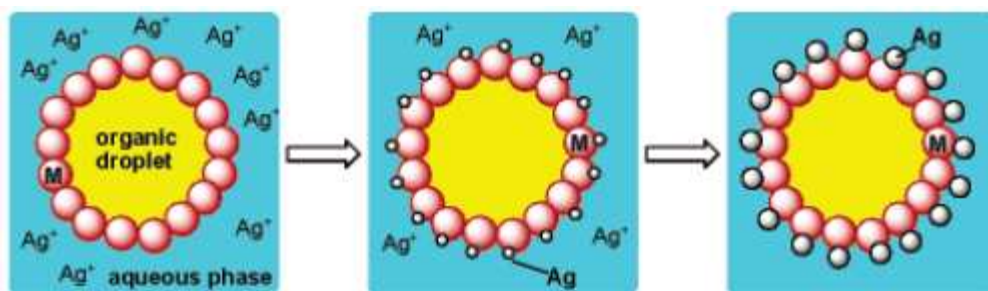


Figure 1-16 : Illustration schématique de la synthèse d'hétérodimères en microémulsion.<sup>94</sup>

### 3-4-2-Métaux immiscibles dans le massif

Langlois et al. ont étudié la transition de structure cœur coquille à une structure de type Janus sur le système CuAg, immiscible dans le massif, en combinant la synthèse par ablation laser séquentielle sous ultra-vide et des simulations DFT et MD (Molecular Dynamics). Les nanoparticules bimétalliques CuAg synthétisées par voie physique, en déposant Cu puis Ag sur substrat de carbone, ne sont évidemment ni stabilisées ni influencées par la présence de ligands. Différentes architectures ont été obtenues en faisant varier la composition ainsi que la température du substrat (270 ou 100 °C). Ainsi, les particules  $\text{Cu}_2\text{Ag}_1$ , d'une taille moyenne de 12 nm, adoptent majoritairement une structure cœur-coquille dont la coquille d'argent mesure 1 nm ( $\pm 0,5$  nm), tandis que les particules de composition  $\text{Cu}_1\text{Ag}_2$  de même taille présentent une configuration de type Janus tout en conservant une fine couche d'argent sur le domaine de cuivre. Cette transition de structure indique que l'augmentation de la couche d'argent sur les cœurs de cuivre conduit à la formation de structure de type Janus. Des expériences de recuit conduites sur les objets de type cœur-coquille ont permis d'estimer l'épaisseur critique de la coquille d'argent au-delà de laquelle la transition est induite : de 3 à 4 nm d'argent. Ces observations ont été confirmées par calculs DFT et simulations MD en montrant notamment que la position d'une impureté de Cu dans un cluster d'Ag était énergétiquement favorisée sous la surface et excentrée. Cette étude met en lumière le fait que la cinétique peut conduire à l'obtention de nanoobjet dans un état métastable et également l'importance de la composition pour induire une architecture désirée.<sup>95</sup>

### 3-4-3-Métaux et semi-conducteurs

Des hétérodimères impliquant des métaux et des semi-conducteurs ont également été étudiés. Par exemple, en faisant réagir des nanoparticules d'or préformées avec de l'oléate de plomb et du soufre élémentaire ou une solution de sélénium, Shi et al. ont pu obtenir et caractériser les propriétés optiques et magnétiques des hétérodimères PbS-Au et PbSe-Au. Ces travaux ont été étendus à des systèmes combinant domaines magnétique et semi-conducteur PbS-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et à des systèmes ternaires plus complexes Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au-PbS et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au-PbSe.<sup>96</sup> Dans les hétérodimères composés de métaux nobles et de semi-conducteurs photoluminescents, la présence du métal noble diminue dans tous les cas drastiquement l'intensité de photoluminescence. Dans Au-PbS, elle diminue d'un facteur 30 par rapport aux nanoparticules PbS de la même taille.<sup>96</sup> Il en est de même pour les bimétalliques suivants : Au-CdSe,<sup>97</sup> Au-PbSe,<sup>96</sup> FePt-CdSe. Cette réduction de l'intensité de photoluminescence n'est pas due à une absorption des photons incidents par le métal noble car le phénomène se reproduit à d'autres longueurs d'ondes d'excitation (fig. 1-17). Elle trouve son origine dans une désexcitation par transfert électronique interdomaines.

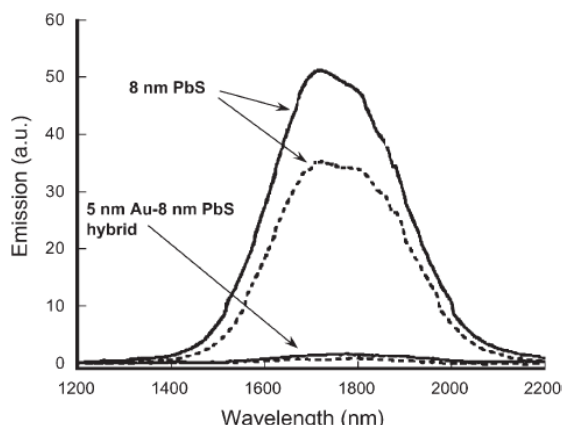


Figure 1-17 : Spectre de photoluminescence de PbS et de l'hétérodimère Au-PbS à différentes longueurs d'ondes d'excitation 514 nm et 840 nm (respectivement pointillés et traits pleins) montrant l'extinction de la photoluminescence dans le cas d'Au-PbS.<sup>96</sup>

Nous avons vu précédemment que procéder à un recuit sur des objets bimétalliques de type cœur-coquille défavorisés énergétiquement à cause de tensions et de défauts entre les domaines pouvait permettre de former des hétérodimères dans lesquels l'interface entre les deux domaines est diminuée. Le même phénomène peut être observé dans le cas d'hybrides IIO comportant un domaine métallique et un domaine semi-conducteur. Par exemple Gu et

al., en partant du cœur coquille FePt@CdSe, ont obtenu par recuit l'hétérodimère correspondant FePt-CdSe (fig. 1-18).<sup>98</sup> Kwon et al. ont repris et généralisé ces travaux pour synthétiser des hétérodimères de types  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MS avec M=Zn, Cd, Hg. Les nanoobjets de type cœur-coquille préalablement formés par décomposition d'une source de soufre (S<sub>(s)</sub> ou hexamethyldisilathiane) et de précurseurs métalliques M sur des germes de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> subissent un traitement thermique (entre 230 et 280 °C) pour conduire à leurs hétérodimères ou trimères correspondants.<sup>38</sup>

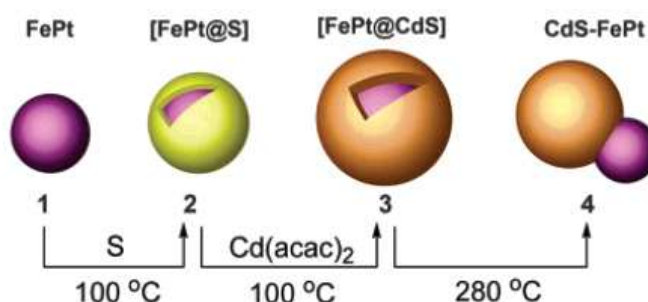


Figure 1-18 : Illustration de la formation d'hétérodimères CdS-FePt.<sup>98</sup>

## 4- Les méthodes d'accès aux nanomatériaux hybrides IIO

Comme vu précédemment, la synthèse de nanomatériaux hybrides IIO nécessite la combinaison de deux matériaux dissimilaires ou plus dans un seul et même objet. Les propriétés de surface, de diffusion, la compatibilité chimique et structurale entre deux éléments n'étant pas forcément conciliables, cela impose de considérer de multiples mécanismes de croissance et d'envisager de nouvelles voies de synthèse, dont certaines ont été brièvement exposées au travers des exemples du paragraphe 3.<sup>99</sup>

### 4-1-Croissance surfacique

La stratégie la plus communément utilisée pour obtenir des nanomatériaux hybrides IIO, consiste à décomposer un précurseur métallique afin de le faire croître à la surface d'un germe



préformé. Toute la difficulté consistera à sélectionner les conditions opératoires susceptibles de favoriser la croissance hétérogène d'une nouvelle phase au détriment de la formation par nucléation homogène de nouvelles particules monométalliques. Les paramètres expérimentaux pour contrôler la croissance sont relatifs aux caractéristiques des germes. En effet, la taille, la morphologie, la chimie de surface et les facettes des germes peuvent influencer la structure finale du matériau hybride. En plus de ces paramètres physiques reconnus comme prépondérant dans le contrôle de la croissance hétérogène, Lim et al. ont montré que le choix judicieux d'un agent réducteur a une influence sur la croissance. Ainsi, la synthèse contrôlée de différents bimétalliques PdAu a été réalisée en milieu aqueux par décomposition de  $\text{HAuCl}_4$  par l'acide L-ascorbique ou l'acide citrique sur des nanocubes de Palladium préformés. Les objets obtenus selon l'agent réducteur sont respectivement des structures cœur-coquille et des hétérodimères, conséquence soit de cinétique de réaction différente, soit d'adsorption spécifique différente de ces réducteurs à la surface des germes de Pd.<sup>100</sup>

Concernant la taille des germes, il a été montré que le potentiel chimique d'une particule était relié à son rayon de courbure (effet Gibbs-Thompson). Les petites particules avec un grand rayon de courbure ont un potentiel chimique plus important et sont donc potentiellement plus réactives. Ainsi, dans un système semi-conducteur la température requise pour faire croître une coquille de ZnS sur un cœur de CdSe augmente avec la taille de ce cœur.<sup>101</sup> De même, sur des objets anisotropes, il semble plus favorable de faire croître sélectivement un nouveau matériau aux extrémités de nanobâtonnets plutôt que sur les facettes pour obtenir des nanohaltères, par exemple dans le cas de l'or ou du cobalt sur les bâtonnets de CdS ou CdSe.<sup>104, 102</sup> Deux facteurs contribuent à cette croissance sélective : d'une part la couverture de ligands, éparse aux extrémités du nanobâtonnet, laisserait un meilleur accès pour la nucléation, à l'opposé des parties latérales, plus passivées par les ligands ; d'autre part, la présence de facettes d'énergies de surface et de réactivité chimique différentes influence la nucléation et la croissance d'une nouvelle phase. Par exemple, Yang et al. ont montré qu'il était possible de faire croître de l'or séquentiellement sur les plans [111] puis [110] et enfin [100] de nanocristaux cubiques de PbS.<sup>103</sup>

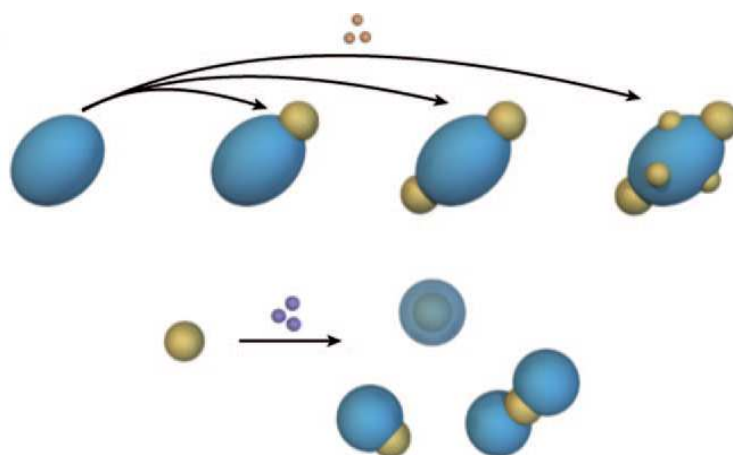


Figure 1-19 : Schéma représentant la nucléation et la croissance d'une seconde phase sur un germe préformé.<sup>99</sup>

#### 4-2-Croissance surfacique et diffusion

Dans certains systèmes, la croissance surfacique précédemment décrite est suivie par un phénomène de diffusion par lequel les clusters de surface coalescent et migrent soit à la surface soit au sein même de la particule.

Toujours dans le cas des nanobâtonnets de CdSe où l'or va préférentiellement nucléer et croître aux extrémités, il s'avère que la croissance de cette deuxième phase dépend également de la concentration en précurseur d'or. Dans le cas où la concentration en précurseur augmente on n'observe plus seulement la croissance, mais également un phénomène qui s'apparente au mûrissement d'Ostwald. Au cours de ce processus, l'un des deux domaines d'or du bâtonnet va se redissoudre en solution au profit de la croissance du plus gros domaine à l'autre extrémité. Il en résulte la synthèse de nanobâtonnets semi-conducteurs comportant un seul domaine d'or à une extrémité. Selon le mécanisme proposé, la taille thermodynamiquement stable du domaine d'or augmente pour minimiser l'interface solide-liquide. Les domaines d'or les moins stables vont se redissoudre dans le milieu sous la forme d'ions, les électrons issus de cette oxydation vont diffuser le long de la surface du nanobâtonnet jusqu'au domaine d'or le plus gros. C'est là que les ions en solution se réduisent à nouveau jusqu'à redistribution complète de l'or à une extrémité.<sup>104</sup>

Dans un autre exemple de nanohybrides, la croissance d'or sur des germes de semi-conducteurs InAs ne se fait pas uniformément et des domaines instables croissent à la surface. Dans ce système plutôt que de former une coquille homogène autour du germe, les îlots d'or

diffusent et coalescent à l'intérieur de la particule pour former une structure cœur-coquille Au@InAs et non à sa surface comme dans l'exemple précédent.<sup>105</sup> Le coefficient d'interdiffusion dans le système Au/InAs est environ quinze fois plus grand dans le système Au/CdSe préalablement cité (Cf. croissance surfacique §4-1). Cette différence suffit à expliquer la différence de morphologie finale.

A l'inverse Yang et al., ont montré l'évolution de nanoparticules de structure cœur-coquille Au@Ag<sub>2</sub>S vers des hétérodimères Ag<sub>2</sub>S-Au, en 72h de vieillissement. Suite au transfert électronique de Au vers Ag<sub>2</sub>S, l'ion Au<sup>+</sup> formé diffuse dans le réseau Ag<sub>2</sub>S jusqu'à la surface de la particule et évolue par mûrissement d'Ostwald. Ce phénomène de diffusion permet l'accès à des hétérodimères complexes, difficilement accessibles par synthèse directe, comme par exemple Pt@Ag<sub>2</sub>S-Au.<sup>106</sup>

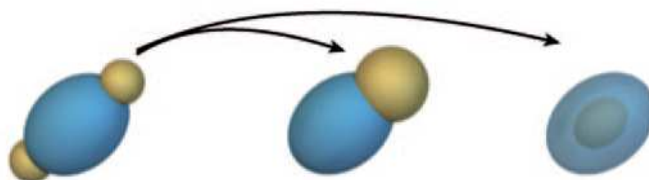


Figure 1-20 : Schéma représentant la nucléation d'une phase sur un germe suivi par la diffusion à la surface ou à l'intérieur de celui-ci.<sup>99</sup>

### 4-3-Nucléation et croissance simultanée de deux composés

Dans les mécanismes précédemment développés, nous étions en présence de processus dans lesquels la nucléation homogène de nanocristaux pour former des germes, est suivie par la nucléation hétérogène d'un second matériau sur les germes initiaux. Dans de rares cas, la nucléation des deux matériaux se produit simultanément suivie par la croissance de chaque composé. Pour le système Ag/AgBr, les hétérodimères formés ont une large distribution en taille car il est difficile de séparer les deux étapes. Par contre le ratio entre les domaines d'Ag et AgBr démontre une relation linéaire sur un vaste domaine de tailles ce qui illustre bien le fait que les deux composés vont nucléer approximativement au même moment et croître simultanément. Ce mécanisme de formation d'hétérodimères n'est applicable qu'à un nombre de systèmes restreints.<sup>107</sup>

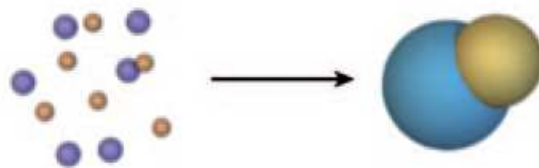


Figure 1-21 : Schéma représentant la nucléation et croissance simultanée de deux matériaux.<sup>99</sup>

#### 4-4-Transmétallation

La méthode de transmétallation s'applique lorsque le métal de cœur est plus oxydable que celui de la coquille. Ainsi des ions métalliques en solution sont réduits par les atomes de surface d'un germe préformé qui sert aussi de substrat. Par cette stratégie de transmétallation, certains éléments semblent des candidats idéaux pour l'obtention de nanomatériaux hybrides par une méthode simple et générale, comme les systèmes à base cobalt, Co@M, dont on peut changer la composition de la coquille (avec M=Au, Pd, Pt, Cu), par réaction d'un précurseur métallique en présence de nanoparticules de cobalt préformées et de tensioactifs adéquats. Le matériau de cœur étant en grande partie sacrifié au cours du processus, le volume magnétique résiduel est nécessairement faible. De ce fait, tous ces systèmes sont superparamagnétiques à température ambiante.<sup>108</sup>

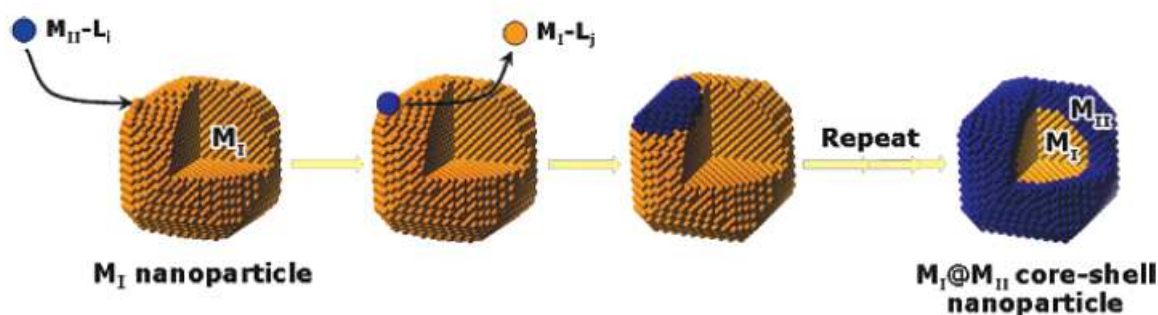


Figure 1-22 : Schéma de la formation d'une architecture cœur-coquille par un processus de transmétallation.<sup>108</sup>

Sur le même système Co@M, Park et al. ont développé des voies d'accès à des alliages de CoPt et à des nanoparticules cœur-coquille Co@Pt monodisperses de 6 nm. Les études

magnétiques réalisées sur ce dernier système indiquent que la structure cœur-coquille conserve les propriétés des nanoparticules de cobalt qui ne semblent pas être affectées par la couche de platine.<sup>109, 110</sup> Il a été montré que ce matériau hybride pouvait catalyser l'hydrogénation d'une grande variété de molécules insaturées dans des conditions douces. De plus, il présente l'avantage de pouvoir être aisément récupéré par séparation magnétique à la fin de la réaction.<sup>111</sup> Des nanosphères de Co@Au d'un diamètre de 112 nm ont également été synthétisées par réduction de  $\text{CoCl}_2$  par  $\text{NaBH}_4$  en présence de PVP, suivie par transmétallation du précurseur d'or à température ambiante. Grâce à l'enrobage du cœur de cobalt par la coquille d'or et à la présence du polymère sur la surface, les études réalisées indiquent une faible cytotoxicité ainsi que des résultats prometteurs en IRM pour le ciblage *in vivo* par champ magnétique externe.<sup>112</sup>

### 4-5-Conversion d'un domaine

Cette technique consiste à convertir une phase inorganique d'un matériau hybride par réaction avec un composé chimique. Liu et al. ont ainsi rapporté la synthèse de nanomatériaux Au@Ag<sub>2</sub>Se et Au@Ag<sub>2</sub>S à partir de l'édifice Au@Ag. Les nanoobjets d'or ont été préformés en solution aqueuse puis la croissance hétérogène d'une couche d'argent a été réalisée par réduction de sels. Enfin,  $\text{Na}_2\text{S}$  ou  $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$  ont pu réagir sélectivement avec le domaine d'argent pour former respectivement Ag<sub>2</sub>S ou Ag<sub>2</sub>Se.<sup>113</sup>

## 5-Conclusion

Au cours de ce chapitre, les phénomènes de nucléation et de croissance impliqués dans la synthèse de nanoparticules ont été abordés à travers les théories classiques et les modèles résultants de l'expérimentation. Même si ces phénomènes ont été largement étudiés de façon théorique sur les systèmes liquide/vapeur, elles sont pour la plupart loin d'être en accord avec les résultats expérimentaux quand il s'agit de systèmes solide/liquide. Notamment la nucléation des métaux de transition en solution reste mal comprise dû notamment à un manque de données expérimentales précises et aux nombreuses sources d'erreurs (traces d'eau, impuretés, sources de nucléation hétérogène ...). Néanmoins, ces théories sont à la

base de méthodes pour l'obtention de nanoparticules monodisperses: notamment l'injection à chaud et la croissance par ensemencement.

Après avoir évoqué de façon succincte les méthodes de synthèse des hybrides IO par voie chimique en solution, un regard tout particulier a été porté sur l'influence des ligands sur l'énergie de surface ainsi que sur la taille, la forme et la stabilisation des nanoparticules obtenues.

Par la suite, nous avons mis en lumière l'intérêt majeur d'associer deux matériaux inorganiques au sein d'un même objet. En effet, la possibilité d'ajuster la composition et l'architecture des hybrides IIO permet de moduler les propriétés et/ou d'obtenir de nouvelles synergies. Ces nanoobjets présentent un potentiel applicatif important dans de nombreux domaines (catalyse, biotechnologie, énergie, ...).

Cette mise au point bibliographique a permis d'illustrer les principaux paramètres thermodynamiques influençant l'architecture finale des nanoobjets synthétisés tout en illustrant le fait que les paramètres cinétiques, intervenant notamment lors de synthèse en solution, jouent également un rôle prépondérant. Bien entendu, combiner deux matériaux inorganiques aux propriétés structurales différentes est un défi majeur. En vue d'accéder à des nanomatériaux hybrides IIO composés d'un domaine de fer (0) et d'un domaine de bismuth, nous nous sommes appliqués, dans un premier temps, à la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de fer (0).

## Bibliographie du chapitre I

- <sup>1</sup> K. G. Stamplecoskie, J. C. Scaiano, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 1825.
- <sup>2</sup> E. E. Finney, R. G. Finke, *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, 317, 351.
- <sup>3</sup> D. H. Everett, *Basic principles of colloid Science* **1988**, 978-1-84755-020-0.
- <sup>4</sup> L. Gránásy, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 10768.
- <sup>5</sup> M. Harada, Y. Kamigaito, *Langmuir* **2012**, 28, 2415.
- <sup>6</sup> A. Henglein, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 2201.
- <sup>7</sup> J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discussions of the Faraday Society* **1951**, 11, 55.
- <sup>8</sup> W. D. Pyrz, S. Park, D. A. Blom, D. J. Buttrey, T. Vogt, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 2538.
- <sup>9</sup> M. L. Kahn, A. Glaria, C. Pages, M. Monge, L. Saint Macary, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 4044.
- <sup>10</sup> V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72, 4847.
- <sup>11</sup> T. Sugimoto *Fine Particles: Synthesis, Characterisation and Mechanism of Growth* **2000**, 978-0824700010.
- <sup>12</sup> M. A. Watzky, R. G. Finke, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, 10382.
- <sup>13</sup> J. Wang, H. F. M. Boelens, M. B. Thathagar, G. Rothenberg, *ChemPhysChem* **2004**, 5, 93.
- <sup>14</sup> H. Bönemann, N. Waldöfner, H. G. Haubold, T. Vad, *Chemistry of Materials* **2002**, 14, 1115.
- <sup>15</sup> S. King, K. Hyunh, R. Tannenbaum, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 12097.
- <sup>16</sup> C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 8706.
- <sup>17</sup> C. de Mello Donegá, P. Liljeroth, D. Vanmaekelbergh, *Small* **2005**, 1, 1152.
- <sup>18</sup> D. Farrell, S. A. Majetich, J. P. Wilcoxon, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 11022.
- <sup>19</sup> H. Yu, P. C. Gibbons, K. F. Kelton, W. E. Buhro, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 9198.
- <sup>20</sup> M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1857**, 147, 145.
- <sup>21</sup> J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nature materials* **2004**, 3, 891.
- <sup>22</sup> K. Soulantica, A. Maisonnat, M.-C. Fromen, M.-J. Casanove, B. Chaudret, *Angewandte Chemie* **2003**, 115, 1989.
- <sup>23</sup> K. S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, 11960.
- <sup>24</sup> D. Ciuculescu, F. Dumestre, M. Comesaña-Hermo, B. Chaudret, M. Spasova, M. Farle, C. Amiens, *Chemistry of Materials* **2009**, 21, 3987.
- <sup>25</sup> A. Meffre, S. Lachaize, C. Gatel, M. Respaud, B. Chaudret, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 13464.
- <sup>26</sup> G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Inorganic Chemistry* **1995**, 34, 28.
- <sup>27</sup> S. Babu Kalidindi, U. Sanyal, B. R. Jagirdar, *ChemSusChem* **2011**, 4, 317.
- <sup>28</sup> C. Liu, X. Wu, T. Klemmer, N. Shukla, X. Yang, D. Weller, A. G. Roy, M. Tanase, D. Laughlin, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 6121.
- <sup>29</sup> C. Qian, F. Kim, L. Ma, F. Tsui, P. D. Yang, J. Liu, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 1195.
- <sup>30</sup> W. Niu, G. Xu, *Nano Today* **2011**, 6, 265.
- <sup>31</sup> M. R. Axet, K. Philippot, B. Chaudret, M. Cabié, S. Giorgio, C. R. Henry, *Small* **2011**, 7, 235.
- <sup>32</sup> B. L. V. Prasad, S. I. Stoeva, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 935.
- <sup>33</sup> H. Bönemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A. S. Tilling, K. Seevogel, K. Siepen, *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, 520, 143.
- <sup>34</sup> J. A. Lewis, G. Kirby, J. H.-W. Cheung, A. A. Jeknavorian, *PatentUS 7053125*, **2003**.
- <sup>35</sup> Adapté de [www.malverninstruments.fr](http://www.malverninstruments.fr)
- <sup>36</sup> R. Hao, R. J. Xing, Z. C. Xu, Y. L. Hou, S. Gao, S. H. Sun, *Advanced Materials* **2010**, 22, 2729.
- <sup>37</sup> J. S. Bradley, E. W. Hill, C. Klein, B. Chaudret, A. Duteil, *Chemistry of Materials* **1993**, 5, 254.
- <sup>38</sup> K.-W. Kwon, M. Shim, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 10269.
- <sup>39</sup> L. Vegard, *Zeitschrift für kristallographie* **1928**, 67, 239.
- <sup>40</sup> F. Dassenoy, M. J. Casanove, P. Lecante, C. Pan, K. Philippot, C. Amiens, B. Chaudret, *Physical Review B* **2001**, 63, 235407.
- <sup>41</sup> J. Luo, M. M. Maye, V. Petkov, N. N. Kariuki, L. Wang, P. Njoki, D. Mott, Y. Lin, C.-J. Zhong,

*Chemistry of Materials* **2005**, 17, 3086.

<sup>42</sup> Z. Peng, H. Yang, *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, 181, 1546.

<sup>43</sup> L.-L. Wang, D. D. Johnson, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 14023.

<sup>44</sup> D. Ciuculescu, C. Amiens, M. Respaud, A. Falqui, P. Lecante, R. E. Benfield, L. Jiang, K. Fauth, B. Chaudret, *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 4624.

<sup>45</sup> A. Smekhova, N. Atamena, D. Ciuculescu, P. Lecante, F. Wilhelm, C. Amiens, A. Rogalev, in *International Conference on Magnetism 2008*, Vol. 200, IOP Publishing Ltd, Bristol.

<sup>46</sup> N. Atamena, D. Ciuculescu, G. Alcaraz, A. Smekhova, F. Wilhelm, A. Rogalev, B. Chaudret, P. Lecante, R. E. Benfield, C. Amiens, *Chemical Communications* **2010**, 46, 2453.

<sup>47</sup> T. Teranishi, M. Miyake, *Chemistry of Materials* **1999**, 11, 3414.

<sup>48</sup> S. U. Son, Y. Jang, J. Park, H. B. Na, H. M. Park, H. J. Yun, J. Lee, T. Hyeon, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 5026.

<sup>49</sup> Adapté de : <http://www.mpq.univ-paris-diderot.fr/spip.php?rubrique202&lang=en>

<sup>50</sup> D. Alloeyau, C. Ricolleau, C. Mottet, T. Oikawa, C. Langlois, Y. Le Bouar, N. Braidy, A. Loiseau, *Nature Materials* **2009**, 8, 940.

<sup>51</sup> M. Müller, K. Albe, *Physical Review B* **2005**, 72, 094203.

<sup>52</sup> O. Margeat, D. Ciuculescu, P. Lecante, M. Respaud, C. Amiens, B. Chaudret, *Small* **2007**, 3, 451.

<sup>53</sup> A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. J. Carroll, L. E. Brus, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, 1327.

<sup>54</sup> Z. A. Peng, X. Peng, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 123, 183.

<sup>55</sup> Cao, U. Banin, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 9692.

<sup>56</sup> D. V. Talapin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski, O. Benson, H. Weller, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 18826.

<sup>57</sup> H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, N. Waldöfner, N. Palina, H. Modrow, *Inorganica Chimica Acta* **2003**, 350, 617.

<sup>58</sup> A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 1222.

<sup>59</sup> X. L. Dong, Z. D. Zhang, Q. F. Xiao, X. G. Zhao, Y. C. Chuang, S. R. Jin, W. M. Sun, Z. J. Li, Z. X. Zheng, H. Yang, *Journal of Materials Science* **1998**, 33, 1915.

<sup>60</sup> A.-H. Lu, W.-C. Li, N. Matoussevitch, B. Spliethoff, H. Bönnemann, F. Schüth, *Chemical Communications* **2005**, 98.

<sup>61</sup> W. S. Seo, J. H. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P. C. Yang, M. V. McConnell, D. G. Nishimura, H. Dai, *Nature Materials* **2006**, 5, 971.

<sup>62</sup> W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1968**, 26, 62.

<sup>63</sup> W. Zhao, J. Gu, L. Zhang, H. Chen, J. Shi, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 916.

<sup>64</sup> P. Tartaj, C. J. Serna, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 15754.

<sup>65</sup> S. H. Liu, M. Y. Han, *Advanced Functional Materials* **2005**, 15, 961.

<sup>66</sup> T.-T. Wang, F. Chai, C.-G. Wang, L. Li, H.-Y. Liu, L.-Y. Zhang, Z.-M. Su, Y. Liao, *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 358, 109.

<sup>67</sup> H. Hinterwirth, W. Lindner, M. Lämmerhofer, *Analytica Chimica Acta* **2012**, 733, 90.

<sup>68</sup> Z. H. Ban, Y. A. Barnakov, V. O. Golub, C. J. O'Connor, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, 4660.

<sup>69</sup> Q. Sun, A. K. Kandalam, Q. Wang, P. Jena, Y. Kawazoe, M. Marquez, *Physical Review B* **2006**, 73, 134409.

<sup>70</sup> W. L. Zhou, E. E. Carpenter, J. Lin, A. Kumbhar, J. Sims, C. J. O'Connor, *European Physical Journal D* **2001**, 16, 289.

<sup>71</sup> J. Lin, W. L. Zhou, A. Kumbhar, J. Wiemann, J. Y. Fang, E. E. Carpenter, C. J. O'Connor, *Journal of Solid State Chemistry* **2001**, 159, 26.

<sup>72</sup> S. J. Cho, J. C. Idrobo, J. Olamit, K. Liu, N. D. Browning, S. M. Kauzlarich, *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 3181.

<sup>73</sup> S. J. Cho, S. M. Kauzlarich, J. Olamit, K. Liu, F. Grandjean, L. Rebbouh, G. J. Long, *Journal of Applied Physics* **2004**, 95, 6804.

<sup>74</sup> O. Pana, C. M. Teodorescu, O. Chauvet, C. Payen, D. Macovei, R. Turcu, M. L. Soran, N. Aldea, L. Barbu, *Surface Science* **2007**, 601, 4352.

<sup>75</sup> Q. H. Lu, K. L. Yao, D. Xi, Z. L. Liu, X. P. Luo, Q. Ning, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2006**, 301, 44.

<sup>76</sup> J. Zhang, M. Post, T. Veres, Z. J. Jakubek, J. W. Guan, D. S. Wang, F. Normandin, Y. Deslandes, B. Simard, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 7122.



- <sup>77</sup> I. C. Chiang, D. H. Chen, *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, 1311.
- <sup>78</sup> I. C. Chiang, D.-H. Chen, *Nanotechnology* **2009**, 20, 15602.
- <sup>79</sup> S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, 287, 1989.
- <sup>80</sup> P. de la Presa, M. Multigner, M. P. Morales, T. Rueda, E. Fernández-Pinel, A. Hernando, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2007**, 316, e753.
- <sup>81</sup> W. Shi, H. Zeng, Y. Sahoo, T. Y. Ohulchanskyy, Y. Ding, Z. L. Wang, M. Swihart, P. N. Prasad, *Nano Letters* **2006**, 6, 875.
- <sup>82</sup> L. M. Liz-Marzan, M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir* **1996**, 12, 4329.
- <sup>83</sup> L. R. Hirsch, R. J. Stafford, J. A. Bankson, S. R. Sershen, B. Rivera, R. E. Price, J. D. Hazle, N. J. Halas, J. L. West, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2003**, 100, 13549.
- <sup>84</sup> S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott, N. J. Halas, *Chemical Physics Letters* **1998**, 288, 243.
- <sup>85</sup> J. Kim, Y. Piao, T. Hyeon, *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 372.
- <sup>86</sup> H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White, S. Sun, *Nano Letters* **2005**, 5, 379.
- <sup>87</sup> H. F. Yin, C. Wang, H. G. Zhu, S. H. Overbury, S. H. Sun, S. Dai, *Chemical Communications* **2008**, 4357.
- <sup>88</sup> M. C. Daniel, D. Astruc, *Chemical Reviews* **2004**, 104, 293.
- <sup>89</sup> L. Zhang, Y.-H. Dou, H.-C. Gu, *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 297, 660.
- <sup>90</sup> C. Wang, H. Daimon, S. Sun, *Nano Letters* **2009**, 9, 1493.
- <sup>91</sup> S.-H. Choi, H. B. Na, Y. I. Park, K. An, S. G. Kwon, Y. Jang, M.-h. Park, J. Moon, J. S. Son, I. C. Song, W. K. Moon, T. Hyeon, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 15573.
- <sup>92</sup> B. H. Kim, N. Lee, H. Kim, K. An, Y. I. Park, Y. Choi, K. Shin, Y. Lee, S. G. Kwon, H. B. Na, J.-G. Park, T.-Y. Ahn, Y.-W. Kim, W. K. Moon, S. H. Choi, T. Hyeon, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 12624.
- <sup>93</sup> H. B. Na, J. H. Lee, K. An, Y. I. Park, M. Park, I. S. Lee, D.-H. Nam, S. T. Kim, S.-H. Kim, S.-W. Kim, K.-H. Lim, K.-S. Kim, S.-O. Kim, T. Hyeon, *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2007**, 119, 5493.
- <sup>94</sup> H. Gu, R. Zheng, X. Zhang, B. Xu, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 34-35.
- <sup>95</sup> C. Langlois, Z. L. Li, J. Yuan, D. Alloyeau, J. Nelayah, D. Bochicchio, R. Ferrando, C. Ricolleau, *Nanoscale* **2012**, 4, 3381.
- <sup>96</sup> W. Shi, H. Zeng, Y. Sahoo, T. Y. Ohulchanskyy, Y. Ding, Z. L. Wang, M. Swihart, P. N. Prasad, *Nano Letters* **2006**, 6, 875.
- <sup>97</sup> T. Mokari, E. Rothenberg, I. Popov, R. Costi, U. Banin, *Science* **2004**, 304, 1787.
- <sup>98</sup> H. Gu, R. Zheng, X. Zhang, B. Xu, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 5664.
- <sup>99</sup> R. Costi, A. E. Saunders, U. Banin, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, 4878.
- <sup>100</sup> B. Lim, H. Kobayashi, T. Yu, J. Wang, M. J. Kim, Z.-Y. Li, M. Rycenga, Y. Xia, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 2506.
- <sup>101</sup> B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, K. F. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, 9436.
- <sup>102</sup> J. Maynadié, A. Salant, A. Falqui, M. Respaud, E. Shaviv, U. Banin, K. Soulantica, B. Chaudret, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 1814.
- <sup>103</sup> J. Yang, H. I. Elim, Q. Zhang, J. Y. Lee, W. Ji, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 11921.
- <sup>104</sup> T. Mokari, C. G. Sztrum, A. Salant, E. Rabani, U. Banin, *Nature Materials* **2005**, 4, 855.
- <sup>105</sup> T. Mokari, A. Aharoni, I. Popov, U. Banin, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45, 8001.
- <sup>106</sup> J. Yang, J. Y. Ying, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 2114.
- <sup>107</sup> A. E. Saunders, I. Popov, U. Banin, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2007**, 633, 2414.
- <sup>108</sup> W. R. Lee, M. G. Kim, J. R. Choi, J. I. Park, S. J. Ko, S. J. Oh, J. Cheon, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 16090.
- <sup>109</sup> J.-I. Park, J. Cheon, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 5743.
- <sup>110</sup> J.-I. Park, M. G. Kim, Y.-w. Jun, J. S. Lee, W.-r. Lee, J. Cheon, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 9072.
- <sup>111</sup> C. H. Jun, Y. J. Park, Y. R. Yeon, J. R. Choi, W. R. Lee, S. J. Ko, J. Cheon, *Chemical Communications* **2006**, 1619.
- <sup>112</sup> Y. Lu, Y. Zhao, L. Yu, L. Dong, C. Shi, M. J. Hu, Y. J. Xu, L. P. Wen, S. H. Yu, *Advanced Materials* **2010**, 22, 1407.
- <sup>113</sup> M. Liu, P. Guyot-Sionnest, *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16, 3942.



# **CHAPITRE II**

**Etude des nanoparticules de fer (0) obtenues  
par la voie amine-borane**

## **1-Introduction**

Le fer est le quatrième élément le plus abondant sur terre et est donc peu coûteux. A l'échelle du nanomètre, le fer a essentiellement été étudié sous ses formes oxyde. La principale difficulté est, en effet, de maintenir le fer à son état d'oxydation zéro pour conserver des propriétés magnétiques attrayantes notamment une aimantation proche du massif (i.e.  $218 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$  à température ambiante). Son extrême réactivité vis-à-vis de l'air et de l'eau rend la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de fer difficiles et de ce fait leur champ d'application est réduit. Pourtant, l'émergence de nouvelles applications à fort potentiel dans les domaines de l'imagerie médicale et du traitement thérapeutique, des capteurs et de la catalyse, a récemment motivé le développement de nouvelles techniques de synthèse.

Le fer est un catalyseur de choix de par sa grande réactivité, ses propriétés magnétiques qui permettent la récupération du catalyseur à la fin de la réaction, mais également avantageux d'un point de vue économique. Néanmoins, les conditions dans lesquelles ces réactions se produisent doivent exclure la présence d'eau et d'oxygène ce qui limite l'utilisation des particules de fer à des applications très spécifiques comme par exemple dans le procédé Fischer-Tropsch qui consiste à convertir un mélange de gaz de synthèse ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ) en hydrocarbures,<sup>1</sup> la croissance de nanotubes de carbone par CVD<sup>2</sup> ou plus récemment certaines réactions de catalyse asymétrique.<sup>3</sup>

Le développement de nouvelles voies de synthèse de nanoparticules de fer (0) est une thématique existante depuis quelques années au sein de notre équipe. Parmi les précurseurs de fer utilisés classiquement (cf. Annexes I), la volonté de synthétiser des nanoparticules exemptes de pollution de surface (carbure, monoxyde de carbone) et possédant des propriétés magnétiques optimales nous ont conduit à l'utilisation du complexe bis(triméthylsilyl)amidure de fer (II).

$\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  est le seul précurseur de fer qui permet la synthèse de nanoparticules dont les propriétés magnétiques sont comparables à celles de clusters produits par voie physique en atmosphère rigoureusement inerte et en adéquation avec les calculs théoriques.<sup>4</sup> A la fois très réactif, il peut être conservé des mois en boîte à gants sans dégradation notable et, dans les conditions de synthèse, engendre un sous-produit l'hexaméthylidisylazane ( $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  ou HMDS), qui ne perturbe pas le magnétisme de surface.<sup>5</sup> De plus, cette amine désactivée, encombrée et labile ne bloque pas la surface vis-à-vis de la formation d'un hybride IIO (cf ci-

dessous). Ce précurseur a démontré sa capacité pour la synthèse de nanoparticules par réduction sous pression de dihydrogène et en présence de différents types de ligands. Celles-ci peuvent être de différentes formes, tailles et structures dont des nanocubes de taille ajustable entre 7 et 23 nm de structure cc,<sup>6, 7</sup> ou des nanosphères de structure polytétraédrique variant de 1,5 à 2 nm en fonction des stabilisants utilisés ou des nanosphères cc.<sup>5, 7, 8</sup>

Plus récemment, Meffre et al. ont proposé une méthode exempte d'H<sub>2</sub> pour obtenir une grande variété de nanoparticules monodisperses (entre 6 et 10nm) avec une aimantation proche du massif. La réduction est possible à température relativement douce (130-150°C) en utilisant un mélange HDA/ HDA·HCl. La HDA jouant le rôle de réducteur s'oxyde en imine pendant que les espèces Fe (II) se réduisent.<sup>9</sup> L'équipe a également mis en œuvre la synthèse de systèmes bimétalliques, par réduction de Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> pour former des nanoparticules d'architecture cœur coquille Ni@Fe, Rh@Fe et notamment Fe@Rh qui confirme le fait que l'HMDS n'empêche pas la formation d'hybride IIO.<sup>10, 11 et 12</sup>

L'étude rapportée dans ce chapitre, se base sur les travaux concernant la synthèse contrôlée de bimétalliques cœur-coquille de Fe@Rh en solution et plus particulièrement sur l'utilisation d'un nouvel agent réducteur : l'adduit diisopropylamineborane *i*Pr<sub>2</sub>NHBH<sub>3</sub>. La particularité de cette réaction réside dans le fait que la distribution chimique de type cœur@coquille de ces nanoparticules est obtenue en réalisant une décomposition *one-pot* des deux précurseurs Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> et Rh(allyl)<sub>3</sub> en différenciant leur cinétique de décomposition. Ainsi, dans une première étape, le précurseur de fer est décomposé dans des conditions douces (température ambiante et pression atmosphérique) à l'aide de *i*Pr<sub>2</sub>NHBH<sub>3</sub>. Cette réaction est rapide et conduit à des nanoparticules de fer (0) ainsi qu'à du dihydrogène, réactif réutilisé pour la décomposition du précurseur de rhodium qui se dépose alors à la surface des germes de fer. Les particules bimétalliques obtenues mesurent entre 1,5 et 2 nm.<sup>12</sup>

L'objectif de ce chapitre est d'étudier plus en détail la synthèse des nanoparticules de fer en utilisant *i*Pr<sub>2</sub>NHBH<sub>3</sub> comme agent réducteur pour Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Notamment : 1) approfondir nos connaissances sur l'influence de cet adduit sur la composition et la structure des nanoparticules formées. 2) Mettre au point les conditions de synthèse permettant un meilleur contrôle de taille de ces nanoparticules en vue d'accéder par la suite à des hybrides IIO de type cœur coquille dont le cœur, de fer en l'occurrence, serait d'une taille plus grosse que celle obtenue jusqu'à présent. En effet, les hybrides cœur-coquille obtenus ne dépassent

pas 2 nm de diamètre ce qui ne permet pas une caractérisation directe de l'ordre chimique par microscopie électronique à transmission haute résolution (MET-HR) ou par microscopie électronique à transmission filtrée en énergie.

## **2-Les amine-boranes**

### **2-1-Réducteurs pour la synthèse de nanoparticules**

De formules  $RR'NHBH_3$  (avec R et R' = H ou groupement alkyle) les amine-boranes sont des adduits de Lewis stables à température ambiante et, pour la plupart, relativement stables à l'air et à l'humidité. L'intérêt pour les amine-boranes tient aussi dans la possibilité de modifier leurs solubilités et leurs réactivités. Ainsi, l'amine borane le plus simple  $NH_3BH_3$  est très soluble en milieu polaire et a notamment été utilisé pour produire des agrégats de petites nanoparticules d'oxydes de fer d'environ 3 nm par réduction de  $FeSO_4$  dans l'eau.<sup>13</sup> A l'inverse, les amine-boranes alkylés ont l'avantage d'être solubles dans les solvants apolaires. Par exemple Zengh et al. ont utilisé  $tBuNH_2BH_3$  pour synthétiser des nanoparticules monodisperses d'or dans le benzène ou le toluène.<sup>14</sup> Ainsi, la réduction de  $AuPPh_3Cl$  dans le benzène en présence de ligands thiols donne des nanoparticules d'or monodisperses de tailles ajustables entre 5 nm et 8 nm suivant la température comprise entre 25 °C et 100 °C. Dans le cas de la synthèse de nanoparticules d'or, l'apport des amine-boranes est important en terme de dispersion en taille comparé aux synthèses classiques monophasiques utilisant les borohydrures comme réducteurs. En effet, les amine-boranes sont des réducteurs plus doux que  $NaBH_4$  et  $LiBH_4$ , leurs vitesses de réaction est plus lente ce qui permet un meilleur contrôle vis-à-vis des étapes de nucléation et de croissance lors de la réduction, conduisant ainsi à l'obtention de nanoparticules monodisperses. La réactivité des amine-boranes peut également être modulée suivant les groupements alkyles greffés sur l'azote. En effet, plus l'amine borane est alkylé plus son pouvoir réducteur va diminuer. Dans le cas de la réduction de  $AuPPh_3Cl$ , le morpholine-borane a un pouvoir réducteur plus faible que  $tBuNH_2BH_3$  qui lui même est moins efficace que  $NH_3BH_3$ .

Récemment, la réactivité de  $iPr_2NHBH_3$  vis-à-vis de  $Zn[N(SiMe_3)_2]_2$ ,  $Zn(Cy)_2$  et  $Co[N(SiMe_3)_2]_2$  a été étudiée dans le groupe par Arnaud Glaria. Un mécanisme de réduction

du complexe  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  par  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  a été proposé en se basant d'une part sur les expériences TEM, WAXS et RMN ( $^1\text{H}$ ,  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  et  $^{19}\text{Si}$ ) montrant la présence de diisopropylaminoborane ( $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ ) en fin de réaction et d'autre part sur les travaux de Keaton et al. concernant l'interaction entre le complexe  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  et  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ .<sup>15, 16</sup> Nabil Atamena a également étudié le volume de dihydrogène libéré lors de la réaction entre  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  et 2 équivalent d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  et ses travaux indiquent qu'un équivalent de  $\text{H}_2$  est libéré.

Le mécanisme de la réaction entre  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  et  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  envisagé ci-dessous (fig. 2-1) est donc inspiré de ces études et est susceptible d'emprunter deux voies différentes. Soit il y a réaction concertée : l'hydruure de  $\text{BH}_3$  est transféré sur l'atome de fer et, simultanément, l'azote est déprotoné libérant ainsi de l'HMDS et du diisopropylamino borane ( $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ ) pour former le complexe **A** d'hydruure de fer  $\text{FeH}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ . Soit l'un des groupements HMDS est substitué par l'amine borane suivi d'un transfert d'hydruure intramoléculaire, la libération de  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$  conduisant également au complexe **A**. Cet intermédiaire réagit avec un deuxième équivalent d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  pour former un dihydruure qui, après élimination réductrice de  $\text{H}_2$ , formera des atomes de fer (0) : briques élémentaires des nanoparticules.

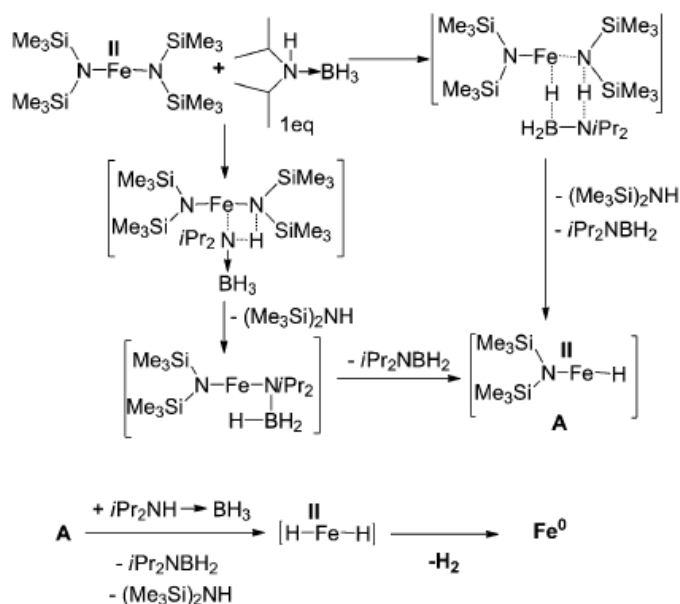


Figure 2-1 : Mécanisme de réaction entre  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  et  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  proposé par Atamena et al.<sup>12</sup>

Selon ce schéma, le complexe  $iPr_2NHBH_3$  est donc, *a priori*, un réducteur « propre » puisque : 1) cet amine-borane possède des groupements isopropyl encombrants qui empêchent la formation de composés de types oligomères ou polymères,<sup>17</sup> l'aminoborane formé, volatil, est normalement facile à éliminer ; 2) les autres sous-produits de la réaction ( $H_2$ , HMDS) sont soit volatils et éliminables, soit sont sans effet sur les propriétés des objets formés.

La réduction du complexe de fer s'accompagne donc de la déshydrogénation de l'amine-borane, réaction qui peut en outre être catalysée par des nanoparticules métalliques, comme décrit ci-dessous.

## 2-2-Catalyse de déshydrogénation d'amine-boranes en milieu non-aqueux.

L'amine borane le plus simple  $NH_3BH_3$ , est un solide blanc stable et non toxique, avec une teneur en hydrogène « stocké » de 19,6% en masse. Sa capacité à libérer du dihydrogène a donc placé  $NH_3BH_3$  au centre des études liées au domaine de l'énergie. Toutefois, par simple décomposition thermique, les températures à atteindre pour extraire la quantité optimale de  $H_2$  sont trop hautes (110, 150 et 1400 °C respectivement pour les 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> équivalents d' $H_2$ ). Un gros effort a donc été dédié à la recherche de catalyseurs adéquats (i.e. permettant une cinétique rapide de libération de  $H_2$  à température ambiante, évitant la formation de sous-produits...) pour extraire le dihydrogène des amine-boranes.<sup>18, 19</sup>

Il est important de souligner qu'il existe actuellement deux stratégies pour libérer du dihydrogène à partir des complexes amine-boranes. L'une concerne particulièrement l'hydrolyse de  $NH_3BH_3$ , par ailleurs très soluble dans l'eau. Cette réaction permet de libérer 3 équivalents d' $H_2$  à température ambiante, lorsque catalysée par des sels métalliques. Elle peut être formulée de la façon suivante :

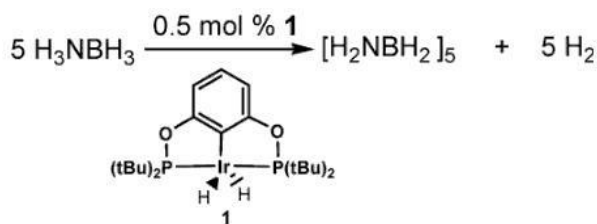


L'autre méthode consiste à catalyser la déshydrogénation de  $NH_3BH_3$  ou d'autres amine-boranes alkylées de type  $RR'NHBH_3$ , par le biais de complexes organométalliques en milieu



non-aqueux. Le processus peut être homogène ou hétérogène. Dans ce dernier cas, des nanoparticules formées par réaction entre le complexe organométallique et l'amine-borane sont responsables de l'activité catalytique.

Etant données les conditions de synthèse de nos particules de fer, absence d'eau et d'oxygène, seule une catalyse de déshydrogénation est à envisager. Nous détaillerons ci-après les points principaux connus à ce jour.



*Figure 2-2 : Exemple de schéma réactionnel de déshydrogénation d'amine borane par un complexe d'Iridium.<sup>20</sup>*

Il existe de nombreux catalyseurs homogènes permettant la déshydrogénation de l'amine borane, cependant en termes d'activité les systèmes hétérogènes formés de nanoparticules sont plus efficaces du fait notamment d'une accessibilité des sites catalytiques plus grande. Zahmakiran et al. ont démontré l'efficacité de particules de Rh et de Ru dans la déshydrogénation du diméthylamine borane (DMAB) en comparaison aux résultats de Manners et al. relatifs à d'autres systèmes hétérogènes. Concernant le système rhodium, de fines particules de 1,9 nm sont formées lors des premières étapes de réaction entre le précurseur Rh(hexanoate)<sub>2</sub> et le DMAB, dont l'excès est à son tour déshydrogéné pour former le dimère cyclique [Me<sub>2</sub>NBH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Ces particules de rhodium montrent une très bonne activité, cependant elles ne sont ni isolables, ni réutilisables du fait du manque de stabilité des colloïdes.<sup>21</sup> Afin d'améliorer ces derniers points, Mehmet Zahmakiran au sein de notre équipe a préformé des nanoparticules de ruthénium stabilisées par l'APTS (3-aminopropyltriethoxysilane) en réduisant Ru[(COD)(COT)] sous pression d'H<sub>2</sub> à température ambiante dans le THF. La présence d'APTS comme tensioactif permet de stabiliser la solution colloïdale. Après addition de DMAB à la solution colloïdale de ruthénium, la déshydrogénation démarre instantanément à température ambiante. Après conversion complète et libération d'un équivalent d'H<sub>2</sub>, le catalyseur peut être isolé et conservé pour une utilisation ultérieure : les nanoparticules de ruthénium conservent 90% de leur activité à la 3<sup>ème</sup> utilisation.<sup>22</sup>

## Chapitre II : Etude des nanoparticules de fer (0) obtenues par la voie amine-borane.

Ces systèmes démontrent une activité catalytique très forte à température ambiante, toutefois les préoccupations concernant le coût lié à l'utilisation de métaux nobles ont redirigé les recherches vers les métaux de transition plus courants (Fe, Ni, Co, ...) donc moins onéreux et idéalement aussi efficaces.

He et al. ont développé une méthode de déshydrogénation de l'amine borane à l'état solide. Elle consiste à coprécipiter des chlorures métalliques ( $\text{CoCl}_2$  ou  $\text{NiCl}_2$ ) en les ajoutant à un mélange  $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{THF}$ . Après réduction du précurseur par l'amine-borane en excès et évaporation rapide du THF, les nanoparticules d'une taille variant de 2,5 à 3 nm, bien dispersées, sont en contact direct avec l'amine borane. L'amine-borane ainsi dopé par les nanoparticules peut se décomposer à des températures plus faibles ( $59^\circ\text{C}$ ).<sup>23</sup>

En étendant cette méthode à la coprécipitation de  $\text{FeCl}_3$ , He et al. ont pu mettre en évidence par spectrométrie Mössbauer que la décomposition de l'amine-borane conduit en fait à la formation d'alliages FeB.<sup>24</sup>

Ces exemples montrent non seulement que  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  tout comme  $\text{NaBH}_4$  peut agir comme un réducteur vis-à-vis des précurseurs métalliques mais aussi que des composés de types borures peuvent être formés.<sup>25</sup> Certains travaux suggèrent aussi le rôle des borures dans la formation d'adduits intermédiaires plus stables entre la surface de la particule et l'amine borane ce qui permettraient d'augmenter l'activité catalytique pour la déshydrogénation de  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  et  $\text{NaBH}_4$ , pour les borures de fer, de cobalt et de nickel, en milieu aqueux toutefois.<sup>13, 26, 27</sup>

Ces structures amorphes de borures métalliques semblent améliorer l'activité catalytique par rapport à des nanoparticules de fer pur et diverses simulations parviennent à cette même conclusion. Ainsi, le calcul *ab initio* de la réaction de déshydrogénation de  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  par interaction avec un borure de fer en phase gazeuse montre que dans un premier temps FeB forme un complexe stable avec l'amine borane en formant une liaison B-H-Fe. Cette interaction induit une activation des liaisons BH et NH qui s'allongent. Deux états de transition ont été déterminés. Dans le plus favorable (TS1), après transfert d'hydrure de  $\text{BH}_3$  vers Fe, l'état de transition est stabilisé par des interactions électrostatiques ce qui n'est pas le cas pour TS2. La présence de FeB réduit la barrière énergétique qui conduit à une déshydrogénation intramoléculaire pour former de l'aminoborane  $\text{NH}_2\text{BH}_2$  qui à son tour vient se coordiner à FeB via des liaisons B-H-Fe (fig. 2-3).

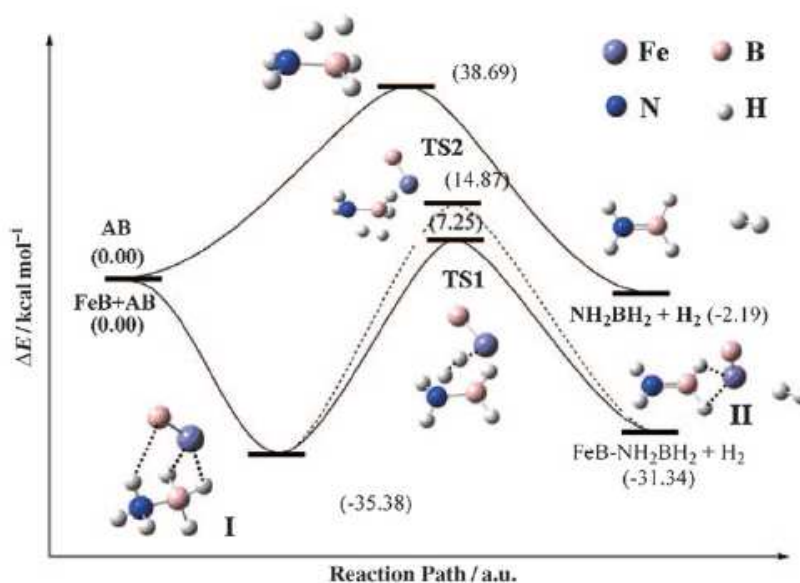


Figure 2-3 : Simulation en phase gazeuse du mécanisme de déshydrogénation de  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  sans ou avec présence de  $\text{FeB}$ .<sup>23</sup>

D'autres simulations s'accordent pour corroborer le fait que la déshydrogénation de  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  ou d'amine boranes conduit à la formation d'aminoboranes.<sup>17, 28</sup> Toutefois le devenir de l'aminoborane en présence de borure de fer n'est pas aussi trivial que le suggère la figure précédente et reste encore à élucider dans bien des cas. Ne serait-ce qu'en absence de catalyseur, Zimmerman et al. ont réalisé des simulations en phase gazeuse qui suggèrent le rôle de l'aminoborane dans la décomposition de l'amine borane. Ainsi,  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  et  $\text{NH}_2\text{BH}_2$  formeraient des dimères linéaires susceptibles de se décomposer pour former de l'aminoborane et des oligomères en un cycle autocatalytique.<sup>29</sup>

L'ensemble de ces données soulève la question de l'incorporation de bore lors de la synthèse de nanoparticules de fer à l'aide d'amine-boranes, mise en œuvre par exemple lors de la synthèse de nanomatériaux hybrides  $\text{Fe@Rh}$ , et plus généralement de la pertinence de cette famille de réducteurs pour la synthèse de nanoparticules de métaux de transition tels que Fe, Co et Ni qui forment très facilement des alliages avec le bore dont les propriétés diffèrent fondamentalement de celles de l'élément pur.

## **3-De l'usage du $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$ pour la synthèse de nanoparticules de fer**

### **3-1- Mécanisme de croissance**

Concernant la synthèse de nanomatériaux à partir du précurseur  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (cf. §1), l'obtention de nanoparticules de taille inférieure à 2 nm est aisée par hydrogénation, il existe également plusieurs méthodes pour produire des nanoparticules de diamètre supérieur à 7 nm. En vue d'obtenir des matériaux hybrides IIO composés de domaines de fer suffisamment gros pour être caractérisés directement en MET-HR, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nanoparticules de fer de tailles comprises entre 3 et 5 nm. La stratégie utilisée se base sur les mécanismes de nucléation et croissance évoqués au chapitre 1 pour l'obtention de nanoparticules monodisperses. Ainsi, l'utilisation de deux réducteurs,  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  et  $\text{H}_2$  devrait nous permettre de séparer les étapes de nucléation et de croissance pour assurer le contrôle en taille.

#### **3-1-1-Synthèses et caractérisations**

Les travaux préalables de l'équipe ont montré que la réduction de  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  par simple hydrogénation à partir de 110°C conduit à des nanoparticules de fer bien dispersées de petites tailles (1,8 nm, voir fig. 2-4) difficilement caractérisables par microscopie et dont les propriétés magnétiques seront plus facilement perturbées par les ligands en surface.<sup>5, 8</sup>

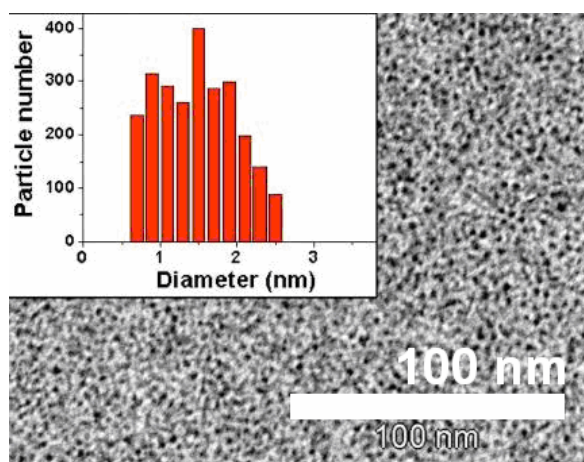


Figure 2-4 : Cliché MET et histogramme de taille de nanoparticules de fer synthétisées par Lise-Marie Lacroix par hydrogénation de  $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$  à 150 °C.<sup>8</sup>

Afin d'augmenter la taille des nanoparticules, nous avons tout d'abord investigué l'effet de  $iPr_2NHBH_3$  comme seul réducteur sur la croissance, avec l'échantillon **2-1**, dont la synthèse est inspirée d'une publication récente de l'équipe.<sup>12</sup> Cet échantillon a été synthétisé en faisant réagir  $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$  avec une quantité stœchiométrique de  $iPr_2NHBH_3$  à basse température (2 équivalents selon le mécanisme décrit par la figure 2-1), puis le milieu réactionnel a été agité à température ambiante pendant 16h. Les observations par microscopie montrent une forte agglomération des nanoparticules. Ces dernières n'ont pu être mesurées qu'aux bords des agrégats et mesurent environ 3,2 nm (fig. 2-5).

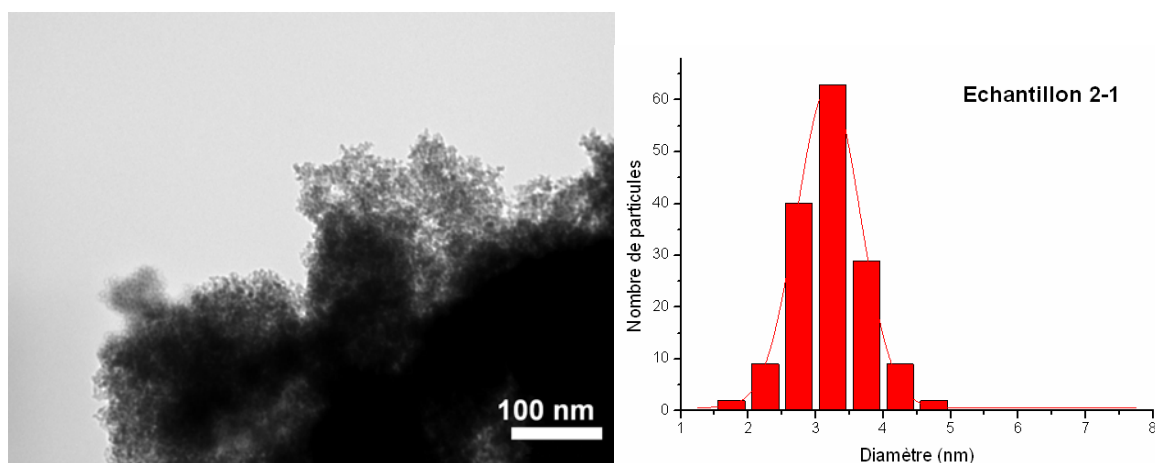


Figure 2-5 : Cliché MET et histogramme de taille de l'échantillon **2-1** (162)

La diffusion des rayons X aux grands angles (Wide Angle X-ray Scattering, WAXS) est une technique adaptée pour l'analyse structurale de nanoparticules et d'amorphes. L'atout majeur du WAXS est d'obtenir, par transformée de Fourier, des fonctions de distribution radiales (FDR) qui donnent de plus amples informations sur les distances interatomiques. (cf. Annexe II). L'analyse montre, dans l'espace réel (fig. 2-6), un bon accord entre l'**échantillon 2-1** et une structure désordonnée de faible compacité de type empilement polytétraédrique que l'on retrouve notamment dans le manganèse  $\beta$  et dans les nanoparticules de 1,8 nm synthétisées dans l'équipe par hydrogénation à 110°C.<sup>5</sup> Cette structure présente plusieurs sites non équivalents et est caractérisée par une grande distribution des distances Fe-Fe. Le premier pic, caractéristique de la distance Fe-Fe est centré sur 0,258 nm (0,255 nm pour le massif). La longueur de cohérence, donnée par la distance à laquelle le dernier pic est observé, correspond à l'étendue du domaine cristallin dans la nanoparticule. Il est intéressant de noter que pour l'**échantillon 2-1**, la longueur de cohérence de 1,2 nm est inférieure à la taille des nanoparticules (3,2 nm) ce qui peut indiquer que la particule est polycristalline et vraisemblablement issue de la coalescence de grains plus fins.

Une méthode très adaptée pour estimer la distribution des espèces chimiques dans les NPs bimétalliques est l'absorption de rayons X (X-ray Absorption Spectroscopie, XAS). Elle présente l'avantage d'être spécifique à l'élément, ce qui nous permet d'obtenir des informations locales concernant l'environnement chimique du fer (cf. Annexe III). L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), notamment, est une bonne technique pour analyser l'ordre à courte distance, la transformée de Fourier (TF) du spectre d'absorption au seuil K du fer confirme que la structure de l'**échantillon 2-1** diffère du fer  $\alpha$  et est similaire aux nanoparticules de 1,8 nm de Margeat et al. avec un pic principal large et décalé vers les plus courtes distances (fig. 2-7). Cette structure du fer amorphe a été rapportée, notamment, par Long et al. sur des nanoparticules de fer amorphes synthétisées à partir de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  et par Harris et al. sur des couches minces amorphes de  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ .<sup>30, 31</sup>

A noter que pour tous les échantillons de fer, la TF montre une amplitude du pic métallique fortement amortie caractéristique d'un désordre structurel. (Par souci de comparaison avec les spectres de référence, les TF sont normalisées).

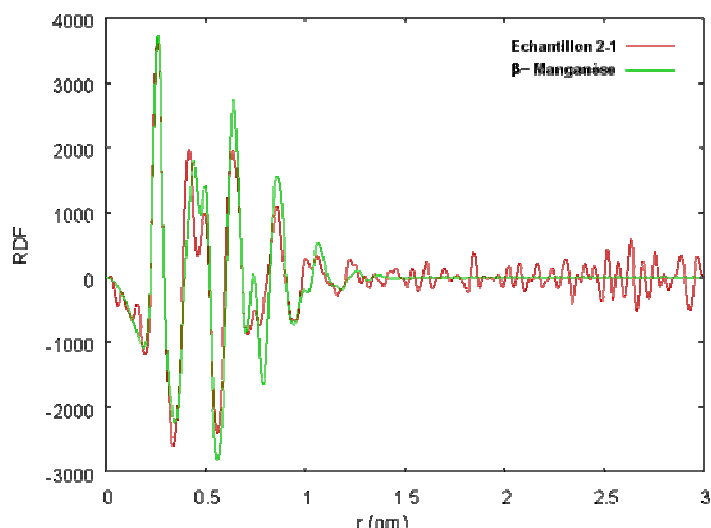


Figure 2-6 : Fonctions de distribution radiales de l'échantillon 2-1 (en rouge) et ajustement de la structure Mn- $\beta$  par contraction des distances d'un facteur de 1% (en vert)

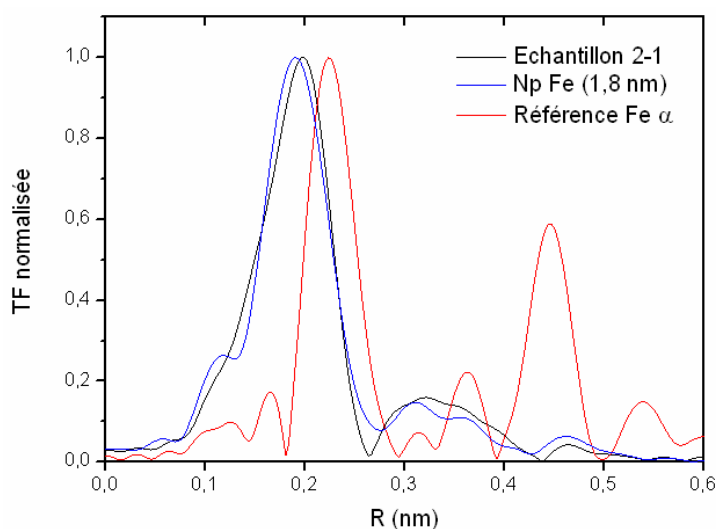
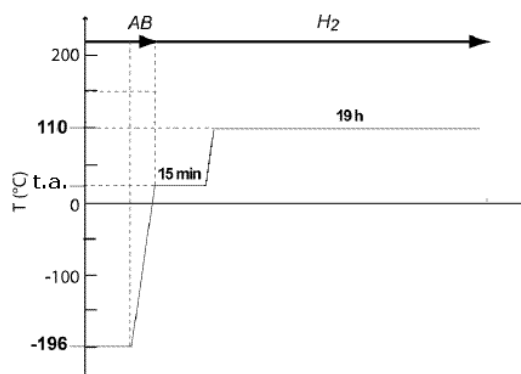


Figure 2-7 : Transformées de Fourier non corrigées et normalisées des fonctions EXAFS au seuil K du fer de l'échantillon 2-1, des nanoparticules de fer de 1,8 nm préparées selon Margeat et al. (en bleu) et de la référence de Fer  $\alpha$  (en rouge).

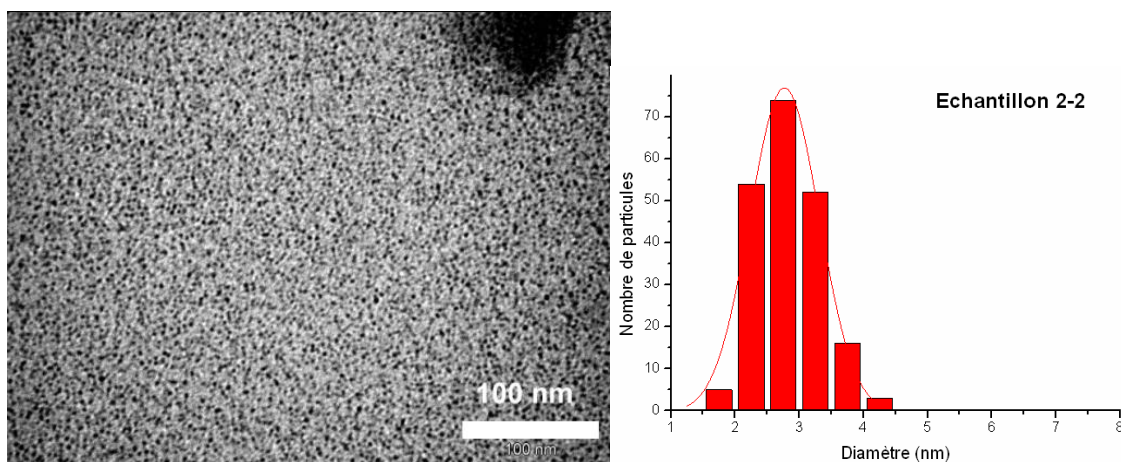
Afin d'améliorer la dispersion des nanoparticules (comme c'est le cas pour la réduction par  $H_2$ ) et également essayer d'augmenter leur taille au dessus de celle obtenue pour l'échantillon 2-1 (3,2 nm, par réduction avec uniquement  $iPr_2NHBH_3$ ), nous avons synthétisé, par la suite, des nanoparticules de fer selon une procédure en deux étapes. Le procédé consiste à faire réagir  $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$  avec  $iPr_2NHBH_3$  en défaut, conformément au mécanisme décrit au § 2-1, puis de réduire l'excès de précurseur de fer sous pression de  $H_2$  à 110 °C. La réaction est

effectuée selon le profil de température ci-dessous (fig. 2-8, par mesure de clarté le complexe diisopropylamine borane est noté AB). De ce fait, nous espérons une séparation (temporelle) des étapes de nucléation et de croissance en vue d'obtenir des nanoparticules de fer contrôlées en taille. Ainsi, la réduction à basse température devrait nous permettre d'obtenir une solution composée de nuclei et de précurseur non décomposé, l'étape de réduction à 110 °C permettra dans un second temps la croissance des germes préformés.

La quantité d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  a ainsi été modulée entre 0,16 et 1,6 équivalents par rapport au précurseur de fer. Dans le cas où les hypothèses énoncées sont correctes, la quantité de nuclei devrait augmenter avec la quantité d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  et par conséquent la taille des nanoparticules de fer devrait diminuer.



*Figure 2-8 : Profil de température de la synthèse des échantillons 2-2 à 2-5*





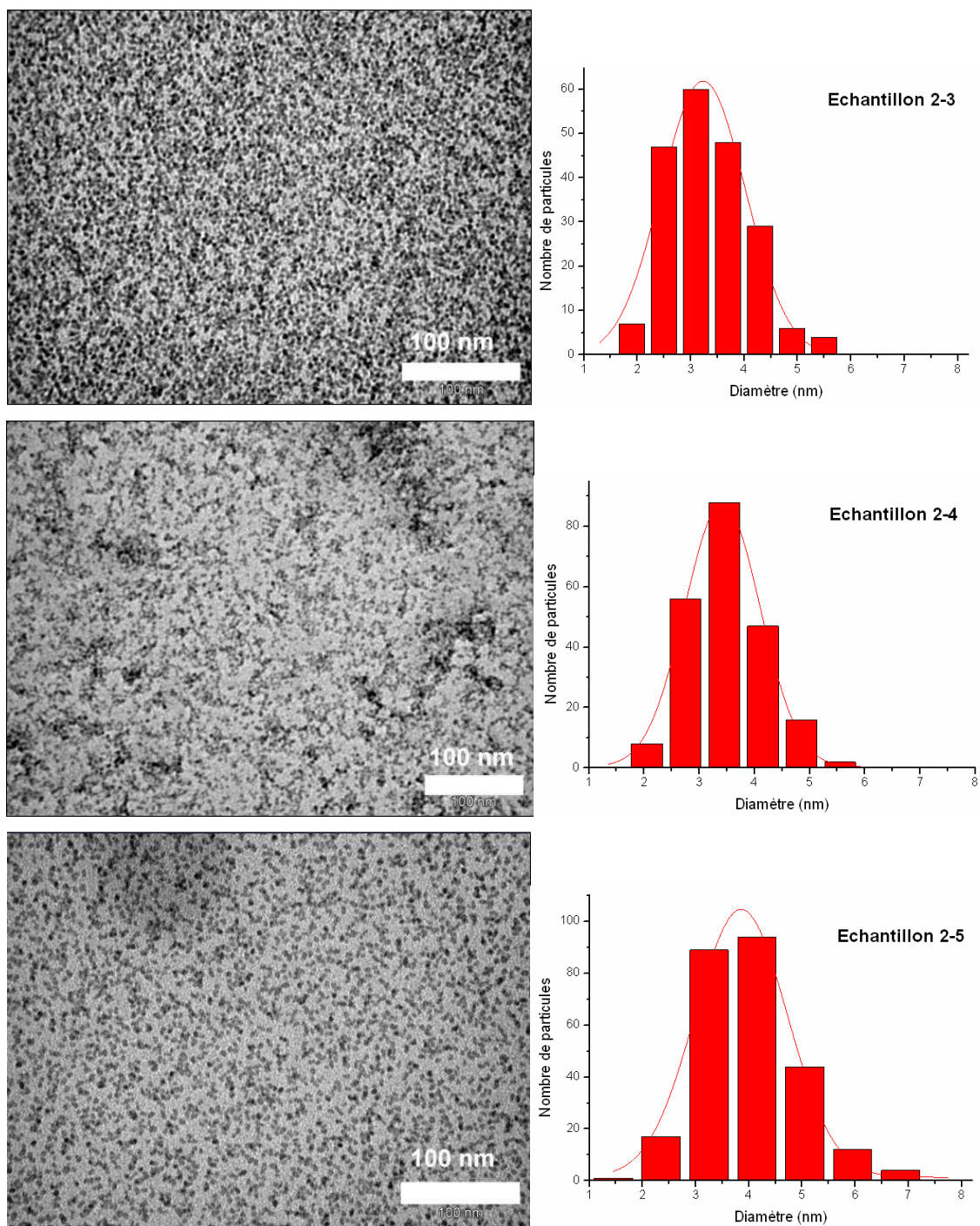


Figure 2-9 : Clichés MET et histogrammes correspondants des échantillons 2-2 à 2-5 (de haut en bas)

Echantillon	Ratio $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3 / \text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	Diamètre (nm)	Déviati on standard ( $\pm$ nm)	Aspect des nanoparticules
<b>Echantillon 2-1</b> t.a./Ar	2	3,2	0,5	agglomérées
<b>Echantillon 2-2</b> 110°C/H <sub>2</sub>	0,16	2,8	0,5	dispersées
<b>Echantillon 2-3</b> 110°C/H <sub>2</sub>	0,5	3,4	0,7	dispersées
<b>Echantillon 2-4</b> 110°C/H <sub>2</sub>	1,1	3,5	0,7	dispersées
<b>Echantillon 2-5</b> 110°C/H <sub>2</sub>	1,6	4,0	0,9	dispersées

Tableau 2-10 : Récapitulatif des synthèses des échantillons 2-1 à 2-5

A noter que toutes ces synthèses ont été réalisées en l'absence de tensioactifs autres que les ligands issus de la décomposition des précurseurs et éventuellement des sous-produits tel  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ . Ainsi, par rapport à l'échantillon 2-1 synthétisé à température ambiante et avec  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  comme seul réducteur, les échantillons 2-2 à 2-5 ne présentent que des nanoparticules bien dispersées. Une meilleure connaissance de la chimie de surface serait nécessaire pour pouvoir expliquer cette différence.

L'étude de la distribution en taille des échantillons 2-2 à 2-5 montre que quelque soit la quantité de réducteur ajoutée, le diamètre des nanoparticules est toujours du même ordre de grandeur compte tenu de la marge d'erreur due à la mesure (moyenne  $3,4 \pm 0,7$  nm, cf. fig. 2-9 et 2-10). Le fait que la quantité de germes formée au départ n'affecte pas la taille finale des nanoparticules de fer suppose que, dans ce cas, le contrôle de taille est d'avantage un processus de coalescence qu'un processus de croissance par diffusion d'atomes(cf. Chapitre 1, § 1-3-1), ce qui est aussi suggéré par les déviations standards relativement plus larges que ce qui est généralement observé (de l'ordre de  $0,2^8$ ). De plus, la reproduction de ces synthèses dans des conditions identiques montre également une légère variation des diamètres qui tend à confirmer le fait que le mécanisme mis en jeu est difficilement contrôlable.

Dans l'espace réciproque (fig. 2-11 à gauche), l'analyse WAXS des échantillons 2-1, 2-4 et 2-5 présente des profils amorphes, les pics théoriques du fer  $\alpha$  (en rouge) sont ajoutés à titre indicatif, on notera tout de même que le pic caractéristique à  $36^\circ$  ne s'ajuste pas aux profils des échantillons. La distribution des distances radiales montre en effet que les nanoparticules de fer synthétisées avec différents réducteurs adoptent une structure polytétraédrique (fig. 2-

11 à droite). Les longueurs de cohérence pour ces échantillons ne dépassent pas 1,6 nm ce qui est plus faible que la taille finale des nanoparticules et suggère leur caractère polycristallin, en accord avec une croissance par coalescence.

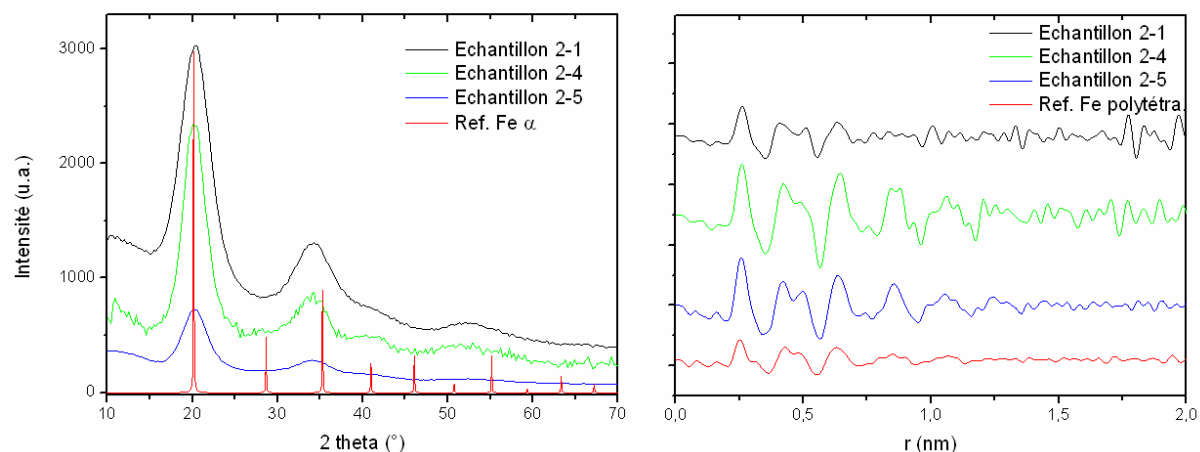
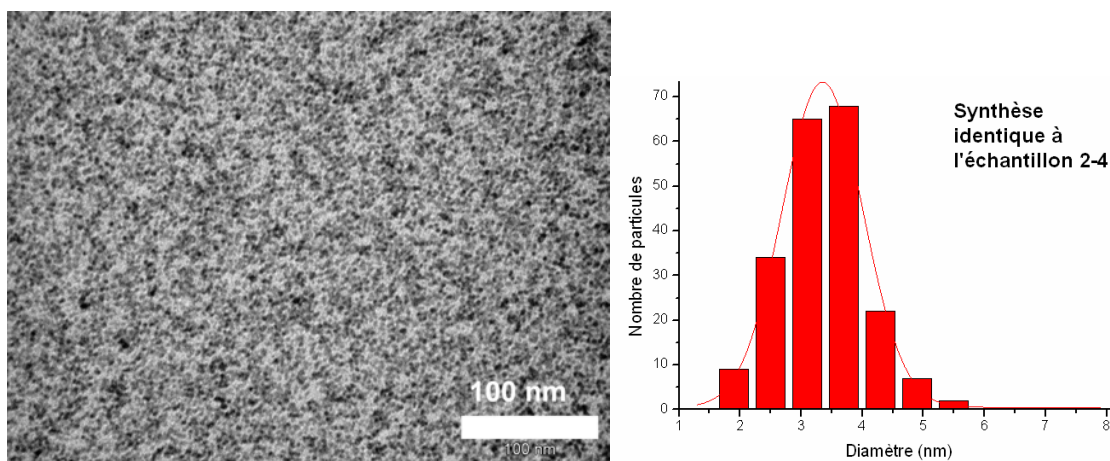


Figure 2-11: Données WAXS des échantillons 2-1, 2-4 et 2-5 (de haut en bas). A gauche, dans l'espace réciproque (pics théoriques du fer-α à titre indicatif). A droite, dans l'espace réel avec une référence de fer polytétraédrique (en rouge).

Dans le but d'augmenter la taille des nanoparticules et de comprendre les phénomènes de croissance se produisant pour ce système, un essai d'ensemencement homogène a été réalisé sur des nanoparticules synthétisées selon les conditions de l'échantillon 2-4 (i.e. 1,1 équivalent d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$ ). Ainsi, en boîte à gants, deux équivalents de  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  ont été ajoutés à une solution colloïdale d'échantillon 2-4 fraîchement préparée. Le milieu réactionnel est chauffé à 110 °C sous pression d' $\text{H}_2$  pendant une nuit pour donner l'échantillon 2-6.



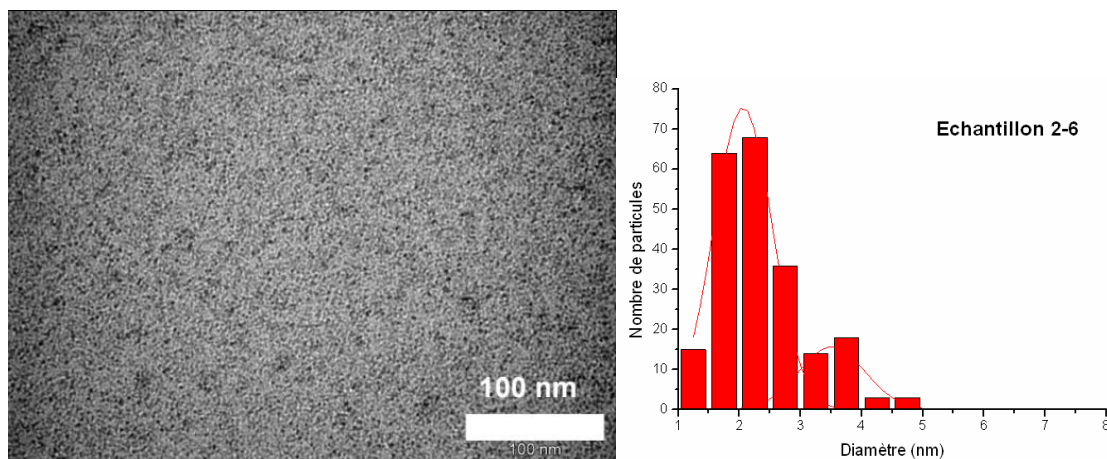


Figure 2-12 : Clichés MET et histogrammes de taille correspondants. En haut : des nanoparticules préformées (synthèse type **échantillon 2-4**), en bas : l'**échantillon 2-6** (après décomposition du précurseur en présence des nanoparticules préformées).

L'étude de microscopie réalisée indique une distribution bimodale pour cet échantillon avec des tailles moyennes de 2,1 nm et 3,7 nm (et des déviations standards de  $\pm 0,5$ , fig. 2-12 en bas). Même si une population de nanoparticules de taille supérieure à la taille de référence est observée (3,7 contre 3,4 nm) l'étude statistique montre qu'elle ne représente qu'une fraction minoritaire de l'échantillon. L'observation d'une population majoritaire de nanoparticules de fer de taille plus réduite (2,1 nm) suggère l'occurrence d'un nouveau processus de nucléation indépendant des germes préformés. L'impossibilité de faire croître les nanoparticules de fer par nucléation homogène semble due à une passivation de leur surface. Noter que cette observation est en parfait accord avec l'aspect bien dispersé de ces préparations, en comparaison à l'**échantillon 2-1**.

De même, l'équipe a montré récemment la possibilité de faire nucléer du rhodium à la surface de nanoparticules de fer pour former des nanoparticules hybrides cœur-coquille Fe@Rh, cependant les essais de réduction de précurseur Rh(allyl)<sub>3</sub> en présence de germes de fer préformés (de type **échantillon 2-4**) pour provoquer une nucléation hétérogène se sont révélés vains. En effet, les études WAXS apporte, dans tout les cas, la preuve d'une ségrégation des phases. L'impossibilité d'utiliser les nanoparticules de fer, type **échantillon 2-4**, comme germes pour l'ensemencement hétérogène renforce l'hypothèse de l'obtention de nanoparticules de fer dont la surface est rendue inaccessible. Comme les ligands issus de la réduction du précurseur métallique sont des amines labiles (HMDS), la nature, le devenir des



sous-produits de  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  et leur action à la surface des nanoparticules sont vraisemblablement à l'origine de cet effet.

Nous nous sommes donc intéressés au devenir des sous-produits de la réaction. En effet, d'après le schéma réactionnel présenté au paragraphe 2-1, le complexe  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  réduit  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  en formant l'aminoborane correspondant :  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ . La réactivité de cet aminoborane en présence de précurseur de fer a donc été investiguée. Ainsi, l'**échantillon 2-7** est préparé en canulant 1 équivalent d' $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$  sur  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  préalablement congelé dans l'azote liquide. Après retour à température ambiante, la solution verte vire lentement au marron foncé, puis, le milieu réactionnel est chauffé une nuit à 110 °C sous atmosphère d'argon.

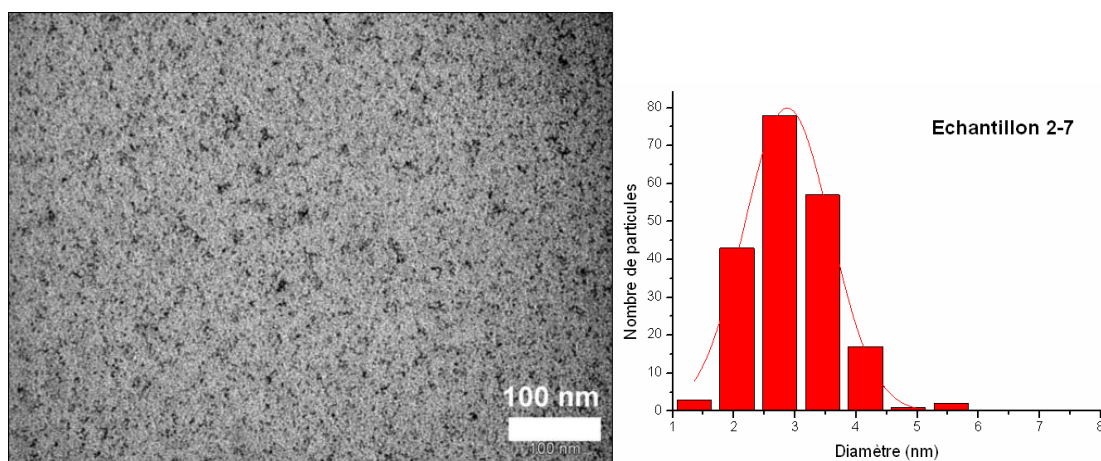


Figure 2-13 : Cliché MET de l'**échantillon 2-7** et histogramme de taille correspondant

La MET montre l'obtention de nanoparticules bien dispersées de  $2,9 \text{ nm} \pm 0,7 \text{ nm}$  de diamètre comparables aux nanoparticules synthétisées en présence d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  préalablement évoquées (fig. 2-13). L' $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ , présente donc un pouvoir réducteur suffisant pour décomposer  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  et entre donc en compétition avec  $\text{H}_2$  lors de la deuxième étape de synthèse des **échantillons 2-2 à 2-5**. Des études plus poussées (présentées au § 3-2 et 3-3) permettront d'investiguer les sous-produits de la réaction et les effets sur les nanoparticules de fer de cet aminoborane que l'on pensait inerte.

Echantillon	Ratio $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$ (ou $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ ) / $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	Diamètre (nm)	Déviati on standard ( $\pm$ nm)	Aspect des nanoparticules
<b>Echantillon 2-6</b> <b>Croissance homogène</b> <b>110°C/H<sub>2</sub></b>	-	2,1 3,7	0,5 0,5	dispersées
<b>Echantillon 2-7</b> <b>110°C/Ar</b>	1eq $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$	2,9	0,7	dispersées

Tableau 2-14 : Récapitulatif des synthèses des *échantillons 2-6 et 2-7*

### 3-1-2-Bilan

A partir de  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ , l'utilisation de  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  comme seul réducteur permet déjà d'obtenir des nanoparticules plus grosses (3,2 nm) que celles obtenues par simple hydrogénation (1,8 nm), avec toutefois une forte agglomération des particules (i.e. **échantillon 2-1**). De façon générale, toutes les autres synthèses de nanoparticules de fer réalisées à 110 °C (**échantillons 2-2 à 2-7**) sont bien dispersées suggérant le rôle de la température et/ou du dihydrogène sur la formation d'espèces permettant une stabilisation de la solution colloïdale, malheureusement avec l'effet de passiver la surface vis-à-vis d'une croissance ultérieure.

En effet, les essais de nucléation homogène et hétérogène sur des germes préformés ainsi que les essais de croissance au-delà de 3,2 nm en utilisant un mélange de réducteurs ( $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  et  $\text{H}_2$ ) se sont avérés infructueux.

Du point de vue structural, malgré une augmentation en taille des **échantillons 2-1 à 2-7**, la structure est la même que pour les nanoparticules de 1,8 nm obtenus par hydrogénation : un empilement atomique de type polytétraédrique est observé par WAXS. La longueur de cohérence est, dans tout les cas, plus courte que la taille des nanoparticules ce qui suggère que la croissance résulte probablement de la coalescence de petits germes. Le contrôle de la taille des nanoparticules par séparation des étapes de nucléation et croissance n'est donc pas adapté pour ce système puisque ce procédé présuppose l'absence de coalescence et bien sûr une surface accessible.

Comme précédemment évoquée, la synthèse de nanoparticules de fer par réduction de  $\text{FeCl}_3$  par  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  conduit à la formation de nanoparticules  $\text{FeB}$ .<sup>23</sup> La suite de ce chapitre est basée sur l'étude de l'interaction d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  et  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ , stériquement plus encombrant que  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , sur les nanoparticules de fer. L'objectif est de mettre en évidence une éventuelle contamination par inclusion de bore. En effet, l'inclusion de cet élément au sein des particules au cours de la synthèse aurait peut être un impact sur l'état de surface des nanoparticules d'où l'impossibilité d'envisager une nucléation homogène ou hétérogène. De plus, le bore peut également induire des changements dans les propriétés magnétiques et la réactivité des nanoparticules, ce qui est critique puisque le fer est un matériau et un catalyseur peu onéreux.

### **3-2-Etude de l'inclusion de bore dans les nanoparticules synthétisées par réduction avec $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$ ou $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$**

La présence de bore dans les nanoparticules de fer synthétisées par réduction par le diisopropylamine borane ou le diisopropylamino borane a été investiguée aux travers de trois échantillons caractéristiques : les **échantillons 2-1, 2-4 et 2-7**.

#### **3-2-1-Investigation par spectrométrie Mössbauer**

La spectrométrie Mössbauer, ou résonance gamma nucléaire est une technique qui nous permet d'observer, dans les solides, l'absorption résonante sans recul de photons  $\gamma$ . Elle donne des renseignements locaux sur les noyaux qu'elle affecte, en particulier sur la densité électronique locale et le moment magnétique effectif. La spectroscopie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  nous permet d'étudier le fer dans son environnement ce qui nous donne des informations structurales et magnétiques d'ordre local en analysant les interactions hyperfines (déplacement isomérique, séparation quadripolaire, champ hyperfin...) (Cf. Annexe IV).

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à 10 K sans champ et sous champ externe de 8 T pour l'**échantillon 2-1** et à 10 K sous champ de 8 T pour l'**échantillon 2-4**. Comme le montre la fig. 2-15, le spectre à 10 K sans champ pour l'**échantillon 2-1**, est formé uniquement de sextuplets légèrement asymétriques avec des raies larges et non lorentziennes qui se

chevauchent, ce qui génère des difficultés lors du traitement des données. A ce stade, l'origine de l'élargissement est soit chimique (différents environnements pour la sonde Fe), topologique (nature amorphe de la phase de Fe), voire les deux, et/ou soit la présence de phénomènes de relaxation magnétique bien que la température soit basse.

Il est donc nécessaire d'introduire une distribution discrète de champs hyperfins pour décrire le spectre, qui doit être linéairement corrélée avec la distribution de déplacement isomérique pour mieux reproduire l'asymétrie de spectre, en utilisant des raies lorentziennes. Il est à noter que la corrélation linéaire n'a pas *a priori* de sens physique mais évite d'avoir un grand nombre de paramètres lors de la procédure d'ajustement, ce qui n'aurait alors pas de sens mathématique. La distribution obtenue a la forme d'une gaussienne centrée autour de 27 T avec une faible contribution centrée à 39 T. On observe également une faible contribution à faible champ (16 T) qui est attribué à un artefact dû à l'ajustement : en effet, la description parfaite des raies intermédiaires pose des difficultés lorsque le recouvrement est important, tel le cas présent. Il faut toutefois noter que la forme de la distribution de champ hyperfin pour l'**échantillon 2-4**, en bleu, est plus « bruitée » en raison d'un spectre de moins bonne statistique mais possède globalement les mêmes caractéristiques.

Afin de s'affranchir d'une part d'erreurs liées à l'ajustement du spectre et d'autre part de la présence éventuelle de phénomènes de relaxation superparamagnétique, nous avons préféré comparer le spectre « classique » obtenu hors champ, avec un spectre obtenu en présence d'un champ magnétique extérieur. A partir de la figure qui montre le spectre sous un champ de 8 T orienté parallèlement au rayonnement  $\gamma$  (pour l'**échantillon 2-1**), on observe la disparition des raies intermédiaires. Compte-tenu de la configuration instrumentale, cette structure hyperfine indique un alignement des moments des atomes de Fe selon le champ extérieur, donc que le couplage entre les moments magnétiques des atomes de Fe est ferromagnétique. De plus, la distribution de champ effectif peut être obtenue par une translation de 7,2 T de la distribution du champ hyperfin vers les champs faibles, ce qui montre que 1) le champ hyperfin est opposé au moment magnétique (comme pour le Fe  $\alpha$  et de nombreux alliages métalliques à base de Fe)<sup>32</sup> et 2) les moments magnétiques ne sont que légèrement « cantés » par rapport au champ magnétique appliqué (i.e. 8 T).

Compte tenu des valeurs moyennes de champ hyperfin et de déplacement isomérique, la contribution majeure est attribuée à la présence d'un alliage de FeB dont la teneur en B est de l'ordre de 25%.<sup>33</sup> La contribution mineure (39 T) associée à un déplacement isomérique plus grand peut être associée à des atomes de fer présentant une faible densité électronique : cette contribution est probablement due à un début d'oxydation.



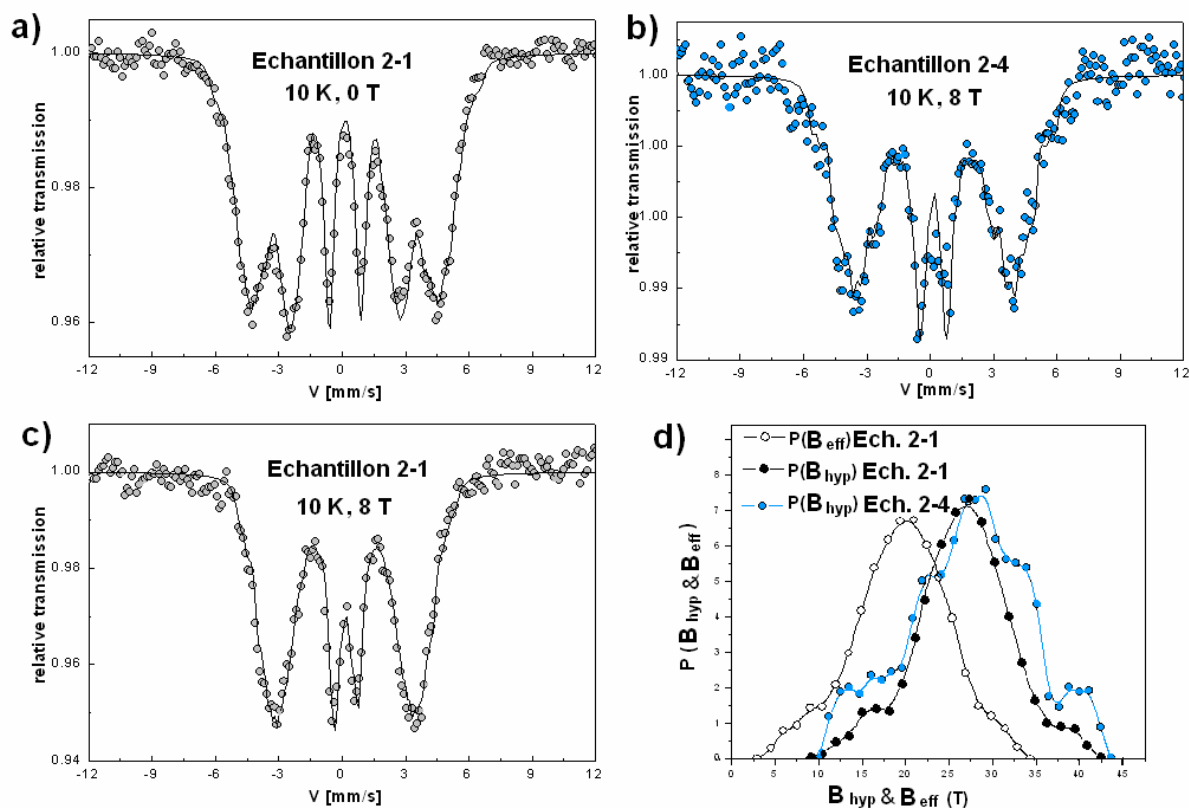


Figure 2-15 :a) Spectre Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  enregistré à 10 K sans champ magnétique externe pour l'échantillon 2-1. b) et c) Spectres enregistrés à 10 K sous champ magnétique externe de 8 T appliqué parallèlement au rayonnement  $\gamma$  pour les échantillons 2-4 et 2-1. d) Distributions de champs hyperfins et effectif.

Echantillon	$\langle\delta\rangle(\text{mm.s}^{-1})$ $\pm 0.01$	$\langle 2\varepsilon\rangle(\text{mm.s}^{-1})$ $\pm 0.01$	$\langle\Theta\rangle$ ( $^{\circ}\pm 10$ )	$\langle B_{hyp}\rangle(\text{T})$ $\pm 2$
Echantillon 2-1 10 K, 0 T	0,31	0,02	-	27,5
Echantillon 2-4 10 K, 0 T	0.31	-0.01	-	27,5

Tableau 2-16 : Comparaison des valeurs des paramètres hyperfins à 10 K (déplacement isomérique moyen et champ hyperfin moyen) pour les échantillons 2-1 et 2-4. Avec  $\langle\delta\rangle$  le déplacement isomérique moyen,  $\langle 2\varepsilon\rangle$  le déplacement quadripolaire moyen et  $\langle B_{hyp}\rangle$  le champ hyperfin moyen.

Il est intéressant de noter que ces deux échantillons préparés selon des protocoles différents présentent les mêmes valeurs de paramètres hyperfins, compatibles avec du fer dans un environnement bore (tableau 2-16). Une étude complémentaire par EXAFS a été envisagée

pour obtenir des informations concernant la réactivité du précurseur de fer vis-à-vis des réducteurs utilisés.

### 3-2-2-Investigation par XAS

Les échantillons synthétisés avec le réducteur  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  ou  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ , dont les principales caractéristiques sont rappelées dans le tableau 2-17 ci-dessous, ont été étudiés par spectroscopie des rayons X en analysant les spectres EXAFS par transformée de Fourier (TF).

Echantillon	Ratio $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$ (ou $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ ) / $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	Diamètre (nm)	Déviati on standard ( $\pm$ nm)	Aspect des nanoparticules
<b>Echantillon 2-1</b> t.a./Ar	2	3,2	0,5	agglomérées
<b>Echantillon 2-4</b> 110°C/H <sub>2</sub>	1,1	3,5	0,7	dispersées
<b>Echantillon 2-7</b> 110°C/Ar	1eq $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$	2,9	0,7	dispersées

Tableau 2-17 : Récapitulatif des synthèses des échantillons 2-1, 2-4 et 2-7

Ci-dessous (fig. 2-18), les TF des fonctions EXAFS non corrigées des échantillons, 2-4 et 2-7 montrent le même type de profil que pour l'échantillon 2-1, (cf. § 3-1-1) avec un pic métallique situé à 0,199 nm (non corrigé) en accord avec une structure polytétraédrique et confirmée par les analyses WAXS. L'échantillon 2-7 présente toutefois un épaulement qui suggère une oxydation partielle de l'échantillon.

$\text{Fe}_2\text{B}$  a été choisi comme référence car c'est le borure de fer s'ajustant le mieux aux profils amorphes de nos échantillons en WAXS (voir fig. 2-19). Malgré tout, par EXAFS, la structure de  $\text{Fe}_2\text{B}$  est différente, avec deux pics (lignes pointillés) dont le premier est relatif à quatre plus proches voisins bore autour d'un atome de fer (0,188 nm non corrigé) et le second pic à un environnement fer dans des sphères plus éloignées (0,239 nm non corrigé).<sup>34</sup>

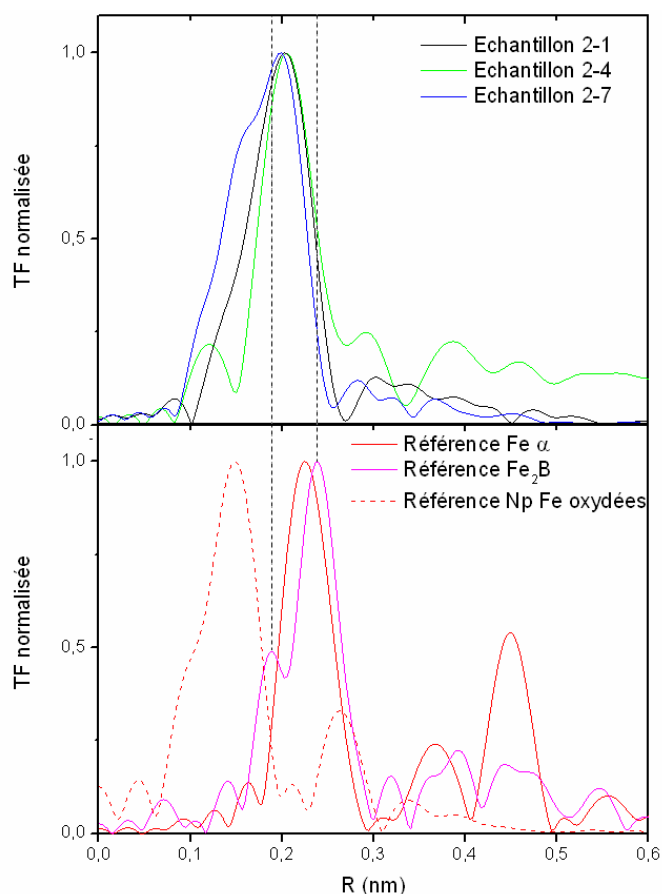


Figure 2-18 : Transformées de Fourier normalisées et non corrigées des fonctions EXAFS au seuil K du fer. En haut : les échantillons 2-1, 2-4 et 2-7. En bas : des références de fer  $\alpha$ , de borure de fer cristallin ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) et de nanoparticules de fer oxydées.

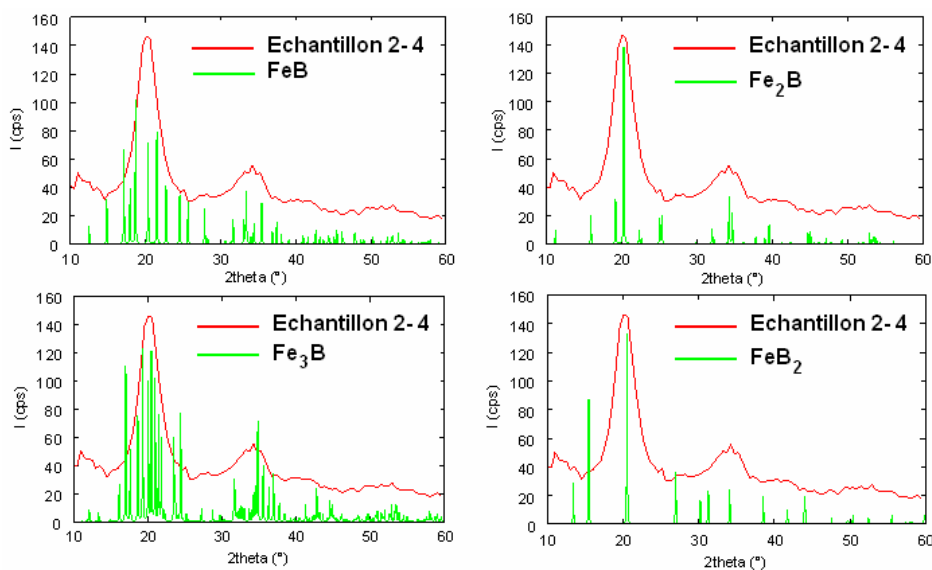


Figure 2-19 : Comparaison dans l'espace réciproque de l'échantillon 2-4 (données expérimentales en rouge) avec les pics de diffraction de différents borures de fer (en vert)

L'approche par TF utilisée pour le traitement du signal EXAFS nous permet seulement d'exclure la formation de  $\text{Fe}_2\text{B}$  cristallin et ne nous permet pas de conclure quant à la présence d'inclusions de bore, probablement non stoechiométrique et très désordonné (ou même de  $\text{Fe}_2\text{B}$  amorphe).

Pour tenter d'obtenir plus d'informations concernant la contribution d'éléments légers aux signaux EXAFS, une autre méthode de traitement des données a été utilisée : la transformée en ondelettes ou TO (*wavelett transform* ou WT), en collaboration avec le Dr. Carolin Schmitz-Antoniak (Université Duisburg-Essen).

Lors d'analyses EXAFS de données expérimentales, la TF de la fonction  $\chi(k)$  fournit la distribution radiale des distances des éléments rétrodiffuseurs au voisinage de l'élément absorbeur. Seul désavantage, une fois le signal transformé, l'information concernant le nombre d'onde ( $k$ ) associé à l'atome rétrodiffuseur est perdue. Alors que l'identification d'atomes rétrodiffuseurs est relativement directe dans le cas d'un matériau où l'environnement autour de l'atome absorbeur est composé des mêmes atomes aux mêmes distances, l'analyse d'un matériau plus désordonné comprenant des chemins de diffusions multiples à des distances multiples s'avère plus compliquée.

La transformée en ondelettes (TO) est un outil mathématique capable de transformer le signal en conservant, avec une bonne résolution, à la fois les informations de l'espace réel (distance radiale,  $r$  en nm) et de l'espace réciproque (nombre d'onde,  $k$  en  $\text{nm}^{-1}$ ). Cette méthode est donc particulièrement adaptée pour des systèmes amorphes et pour distinguer les éléments légers des éléments lourds même s'ils sont tous situés à égale distance de l'atome absorbeur tant qu'ils présentent des amplitudes de diffusion différentes à  $k$  donné, Cf. Annexes III.<sup>35, 36</sup>

Afin d'étudier la présence d'inclusion de bore dans les **échantillons 2-1, 2-4 et 2-7** nous nous sommes donc tout d'abord intéressés à la rétrodiffusion en fonction de  $k$  des divers éléments potentiellement présents dans nos échantillons. Plus l'élément est léger, plus l'amplitude de rétrodiffusion sera faible pour des valeurs de nombre d'onde  $k$  élevées. La figure 2-20 ci-dessous montre que pour le bore, l'amplitude de rétrodiffusion présente trois maxima à 22, 30 et  $54 \text{ nm}^{-1}$ . Le ratio d'amplitude entre les deux maxima (à 30 et  $54 \text{ nm}^{-1}$ ) est de 1,34. La détection d'une éventuelle présence de bore dans les particules sera également influencée par la rétrodiffusion des autres éléments. Ainsi, alors que les premier et second maxima de rétrodiffusion du bore seront masqués par la rétrodiffusion de l'oxygène et donc par

l'éventuelle présence d'oxyde, le troisième maximum sera masqué par la présence du fer au voisinage de l'atome absorbeur.

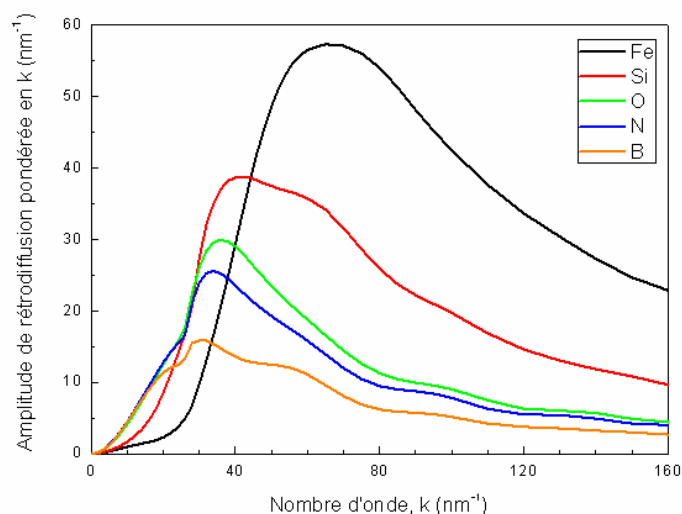


Figure 2-20 : Représentation de l'amplitude de rétrodiffusion de quelques éléments en fonction du nombre d'onde  $k$ , au seuil  $K$  du fer.

Afin de mettre en évidence la présence de bore dans les échantillons, la TO d'une fraction de fer pur et d'une fraction de son oxyde ont été soustraites de la TO de chaque échantillon de sorte que : 1) la forte contribution oxygène/azote située à faible distance radiale disparaisse et 2) le rapport des amplitudes des pics du bore soit toujours égal à 1,34.

Les nanoparticules de fer pur utilisées, **échantillon 2-8**, sont obtenues par réduction de  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  sous pression de dihydrogène à  $150^\circ\text{C}$  qui exclut toute présence de bore. Cet échantillon a été oxydé à l'air et mesuré à nouveau pour obtenir une référence de fer oxydé. La figure 2-21 présente les TO de ces deux références et illustre les contributions du fer dans un environnement de fer (TO de gauche) et du fer dans un environnement oxygène (TO de droite).

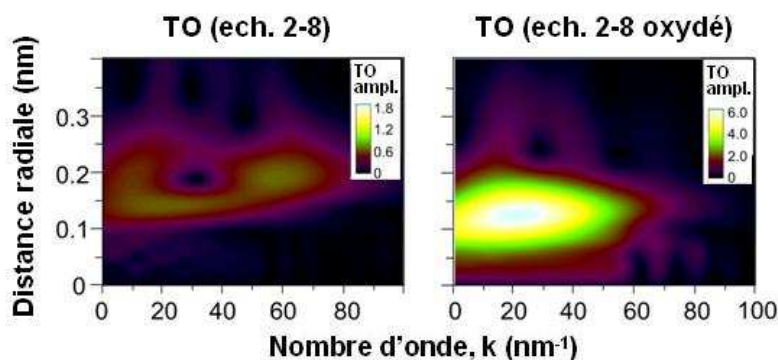


Figure 2-21 : Projections sur le plan  $(k, r)$  des transformées en ondelettes de la référence de fer pur (**échantillon 2-8** à gauche) et de son oxyde (**échantillon 2-8 oxydé** à droite).

La référence commerciale de borure de fer  $\text{Fe}_2\text{B}$  analysée en EXAFS au seuil K du fer a tout d'abord été étudiée par TO. Ainsi, la TO de la contribution du bore est obtenue, dans le cas de  $\text{Fe}_2\text{B}$ , par la combinaison linéaire suivante:

$$\text{TO}(\text{contribution du bore}) = \text{TO}(\text{ref. } \text{Fe}_2\text{B}) - (1-x)[\text{TO}(\text{ech. 2-8})] - x[\text{TO}(\text{ech. 2-8 oxydé})]$$

La structure du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  est connue et la première sphère de coordination autour d'un atome de fer est composée de 4 atomes de bore localisés à 0,218 nm.<sup>34</sup> De façon intéressante, la TO de  $\text{Fe}_2\text{B}$  (échantillon commercial, figure 2-22 ci-dessous à gauche) présente deux contributions : l'une à 22 nm<sup>-1</sup> et à une distance radiale de 0,26 nm qui pourrait provenir des premiers voisins de bore mais aussi de proches voisins de fer et une seconde contribution située au même nombre d'onde mais à une distance radiale beaucoup plus faible 0,14 nm qui pourrait correspondre à des atomes d'oxygène suite à une oxydation en surface des grains de  $\text{Fe}_2\text{B}$ , comme souvent observé pour ce type de composé. Après soustraction d'une contribution de fer pur et d'oxyde de fer, la TO représentant la contribution de bore est obtenue (fig. 2-22 à droite). La contribution à petite distance radiale a disparu et la contribution de bore apparaît plus clairement, avec notamment les deux premiers maxima indissociables (entre 10 et 35 nm<sup>-1</sup>) et la contribution relative au 3ème maximum cette fois mieux définie et isolée (entre 49 et 57 nm<sup>-1</sup>). A noter que les différents pics des maxima de la contribution de bore ne sont pas situés à la même distance radiale, cela s'explique par le déphasage du signal EXAFS qui varie de façon non linéaire avec le nombre d'onde k. La simulation ci-dessous (fig. 2-23), montre que pour des grandes valeurs de k le déphasage varie presque linéairement avec k avec toutefois de faibles ondulations, à faibles valeurs de k en revanche le déphasage n'est pas linéaire et conduit à des variations de distance radiale dans la TO.

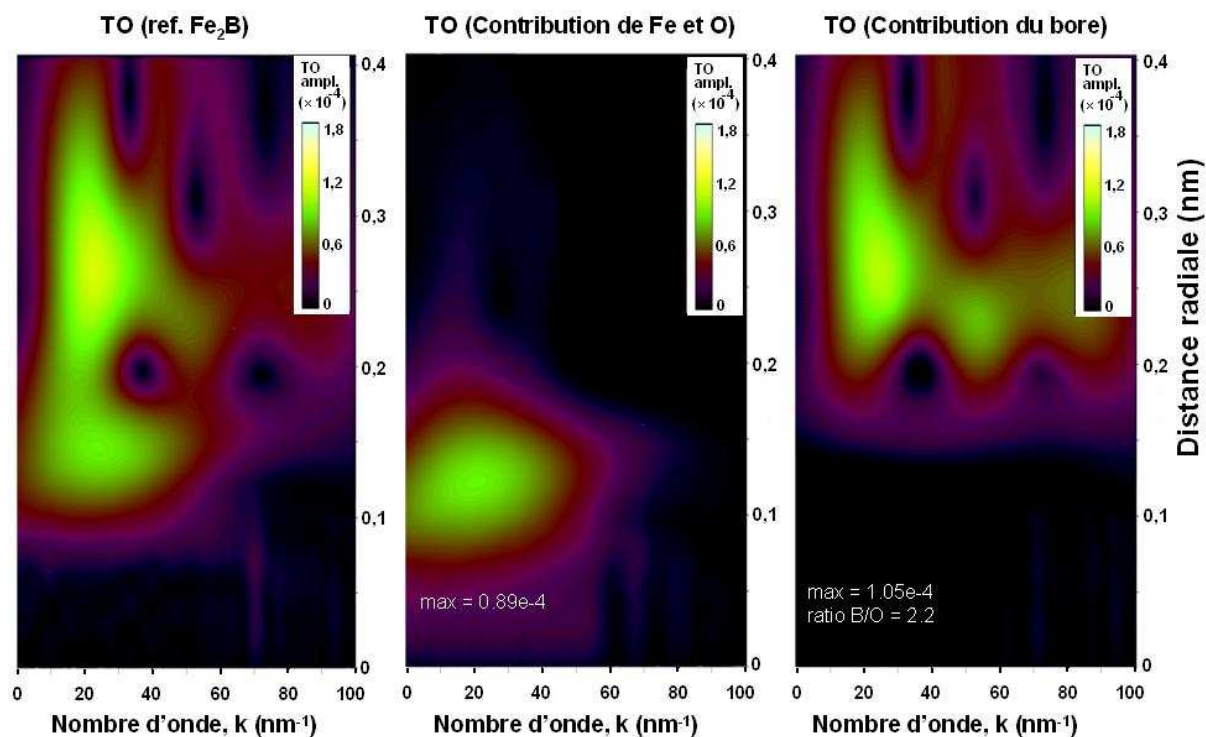


Figure 2-22 : Projections sur le plan  $(k, r)$  des transformées en ondelettes de la référence  $\text{Fe}_2\text{B}$ , de la contribution de fer et d'oxyde et de la contribution de bore (de gauche à droite)

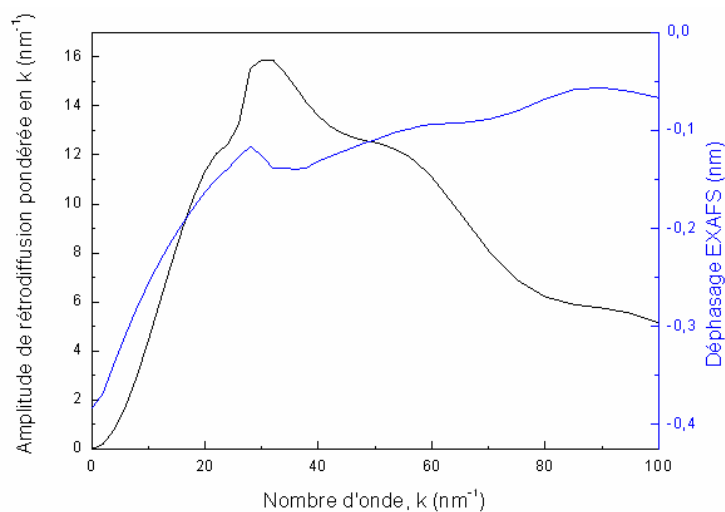


Figure 2-23 : Représentation de l'amplitude de rétrodiffusion du bore (courbe noire) et du déphasage EXAFS (courbe bleue) en fonction du nombre d'onde  $k$ , au seuil  $K$  du fer.

Globalement, les TO des **échantillons 2-1, 2-4 et 2-7** (fig. 2-24 à 2-26) font apparaître, après soustraction d'une fraction de fer pur et éventuellement d'oxyde, les maxima de la contribution de bore observés dans la référence  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Ce résultat confirme la présence de bore dans les échantillons. L'**échantillon 2-7**, préparé avec 1 équivalent de  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ , a nécessité

la soustraction d'une quantité d'environnement Fe-O ou Fe-N plus importante que les autres échantillons pour obtenir une contribution de bore adaptée (i.e. un ratio entre les maxima de bore approprié : 1,34) ce qui confirme les observations sur la TF de la fonction EXAFS suggérant une oxydation partielle. Toutefois, comme la TF et la TO ne permettent pas de différencier la présence de O et N à proximité du fer, ce résultat peut indiquer qu'un équivalent d' $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$  n'est pas suffisant pour réduire un équivalent de précurseur de fer et que l'échantillon évaporé à sec après synthèse contient encore du précurseur de fer.

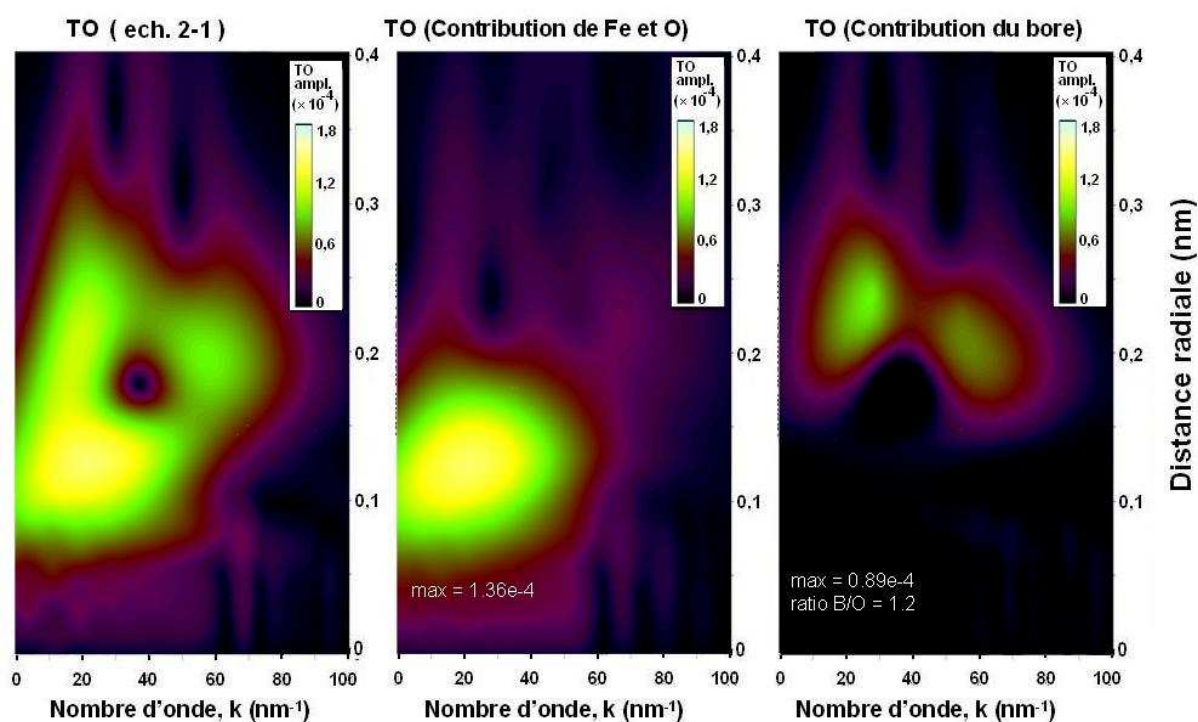


Figure 2-24 : Projections sur le plan  $(k, r)$  des transformées en ondelettes de l'échantillon 2-1, de la contribution de fer et d'oxyde et de la contribution de bore (de gauche à droite)



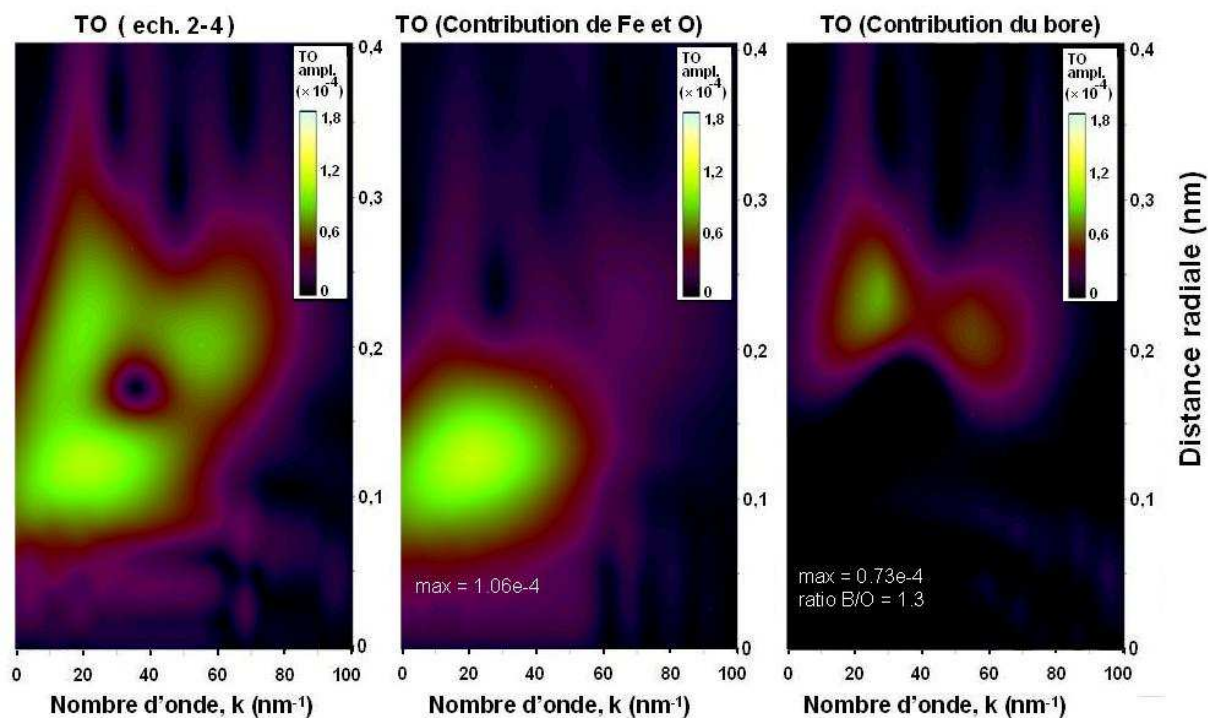


Figure 2-25 : Projections sur le plan  $(k, r)$  des transformées en ondelettes de l'échantillon 2-4, de la contribution de fer et d'oxyde et de la contribution de bore (de gauche à droite)

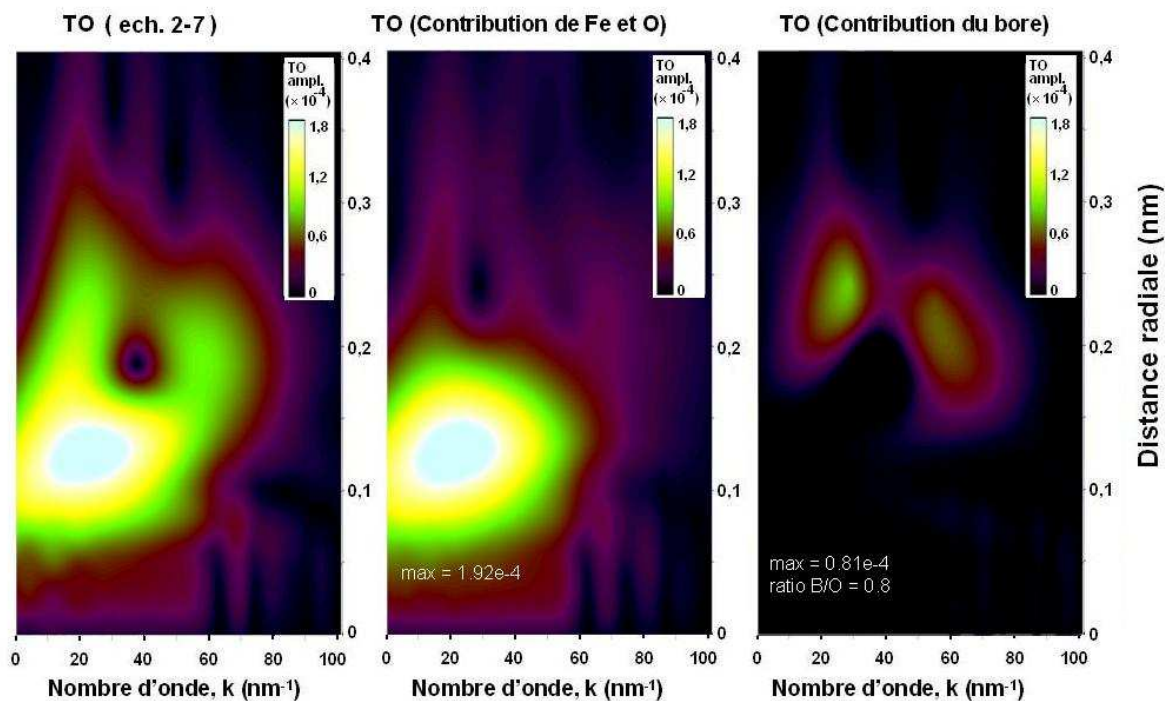


Figure 2-26 : Projections sur le plan  $(k, r)$  des transformées en ondelettes de l'échantillon 2-7, de la contribution de fer et d'oxyde et de la contribution de bore (de gauche à droite)

Alors que l'analyse structurale par WAXS et par TF du signal EXAFS ne permettait pas d'affirmer la présence de bore au sein des nanoparticules de fer, l'analyse du signal EXAFS par TO est une technique puissante qui confirme les résultats de spectroscopie Mössbauer. La TO a donc mis en évidence le fait que  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  et  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ , tous deux réducteurs vis-à-vis de  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ , induisaient également l'inclusion d'atomes de bore dans les nanoparticules de fer. Afin de tenter de mieux comprendre les mécanismes de formation des nanoparticules et d'obtenir une meilleure vue d'ensemble du système, nous avons par la suite étudié l'interaction de  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  et  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$  avec des nanoparticules de fer préformées.

### 3-3-Etude de l'interaction entre $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$ , ou $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ , et des nanoparticules de fer préformées

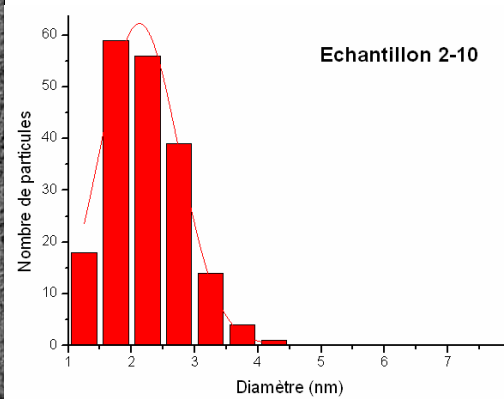
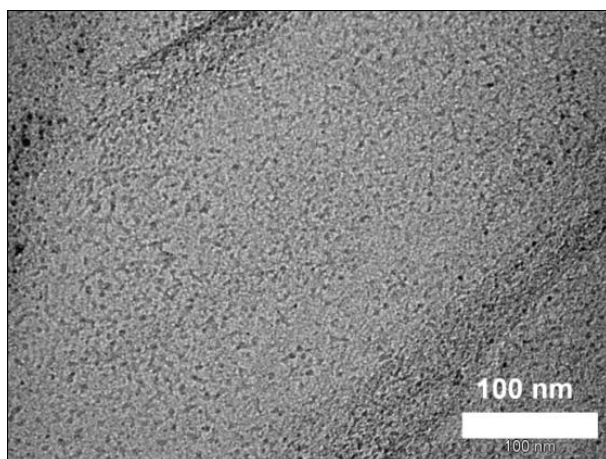
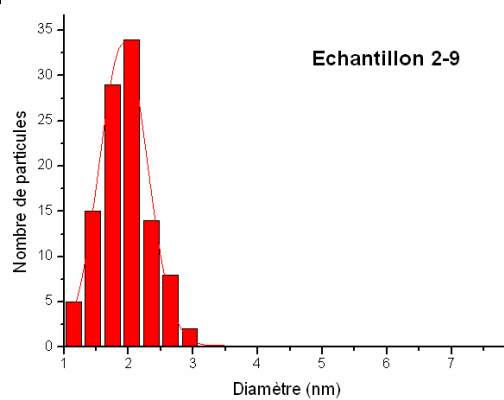
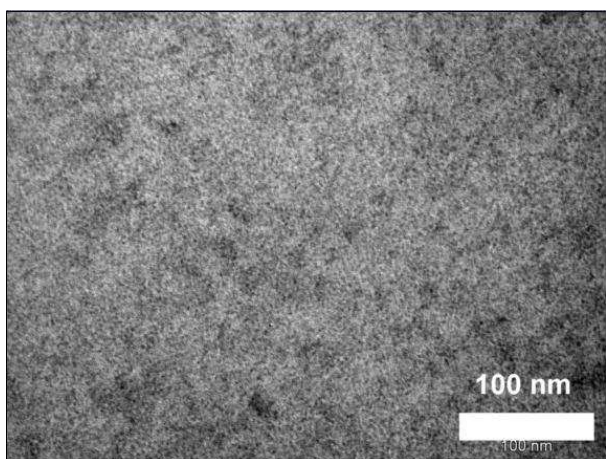
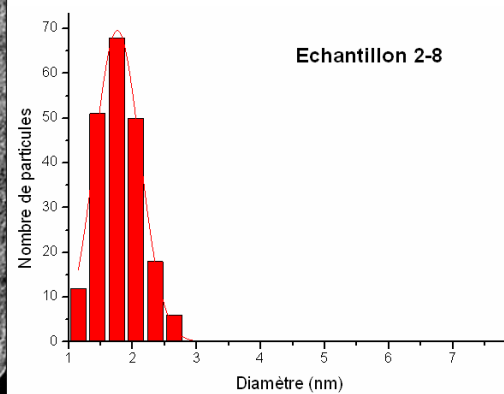
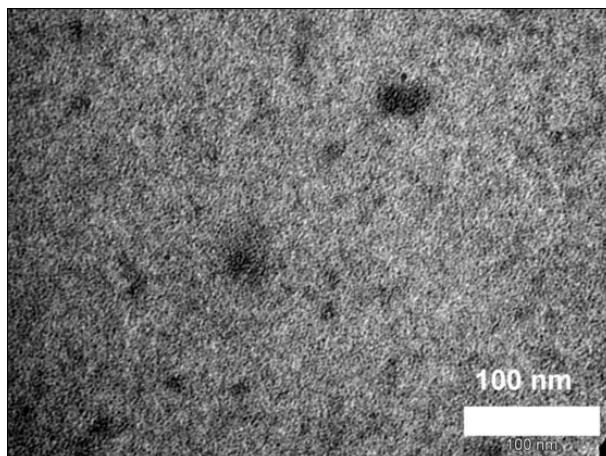
#### 3-3-1-Synthèses et caractérisations MET

Afin d'étudier, l'interaction entre le diisopropylamine borane ou le diisopropylamino borane et des nanoparticules de fer, des nanoparticules de fer pur, de type **échantillon 2-8**, ont été synthétisées selon la méthode publiée précédemment par l'équipe qui exclut l'utilisation de tout dérivé boré.<sup>8</sup> Puis, ces nanoparticules ont été mises en présence des deux boranes.

L'ajout d'un équivalent (par rapport à la quantité d'atomes de fer) d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  ou d' $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$  sur une solution d'**échantillon 2-8** conduit à un dégagement de dihydrogène à température ambiante. Après 4h d'agitation, les milieux réactionnels sont évaporés pour obtenir les échantillons listés dans le tableau ci-dessous. A noter que l'**échantillon 2-11** a été obtenu par addition successive de  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  (10 équivalents) jusqu'à fin du dégagement gazeux.

Echantillon	Ratio $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$ (ou $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ ) / $\text{Fe}_{\text{métal}}$	Diamètre (nm)	Déviaton standard ( $\pm$ nm)	Aspect des nanoparticules
<b>Echantillon 2-8</b> 150 °C / $\text{H}_2$	—	1,8	0,3	dispersées
<b>Echantillon 2-9</b> t.a.	1 équivalent $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$	1,8	0,4	dispersées
<b>Echantillon 2-10</b> t.a.	1 équivalent $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$	2,2	0,5	dispersées
<b>Echantillon 2-11</b> t.a.	10 équivalents $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$	2,3	0,5	dispersées

Tableau 2-27 : Récapitulatif des synthèses des **échantillons 2-8 à 2-11**.



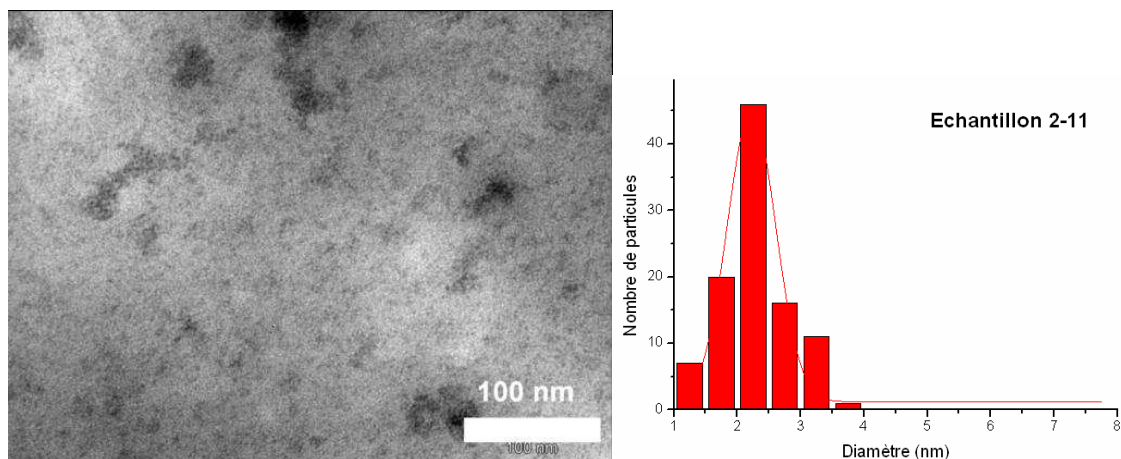


Figure 2-28 : Clichés MET et histogrammes correspondants des **échantillons 2-8 à 2-11** (de haut en bas)

En MET, les quatre échantillons montrent des nanoparticules bien dispersées dont les tailles ne varient pas compte tenu de la marge d'erreur inhérente à la mesure (fig. 2-28).

### 3-3-2- Investigation XAS

Ces échantillons ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS). La figure 2-29 (ci-dessous à gauche), représente les spectres d'absorption des **échantillons 2-8 à 2-11** enregistrés au seuil K du fer (7112 eV). Les spectres d'absorption de ces quatre échantillons sont très similaires et présentent des oscillations très amorties typiques des amorphes de fer.<sup>30</sup>

Dans la région du XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure, région située à  $\pm 50$  eV du seuil d'absorption), on observe un décalage progressif du seuil des **échantillons 2-8 à 2-9 puis 2-11 et 2-10** clairement visible sur le tracé des courbes dérivées (fig. 2-29 à droite). L'**échantillon 2-10** (en vert) présente un pic plus marqué et un léger décalage vers les plus grandes énergies dans la région du XANES. Ce décalage suggère une diminution de la densité électronique. Toutefois, aucune caractéristique franche d'oxydation n'est observée, ces signes sont notamment la présence d'une « raie blanche » ou le pic au pré-seuil que l'on peut observer dans la référence de nanoparticules de fer oxydées (fig. 2-29 à gauche, ligne en pointillés : **échantillon 2-8** mesuré après oxydation).



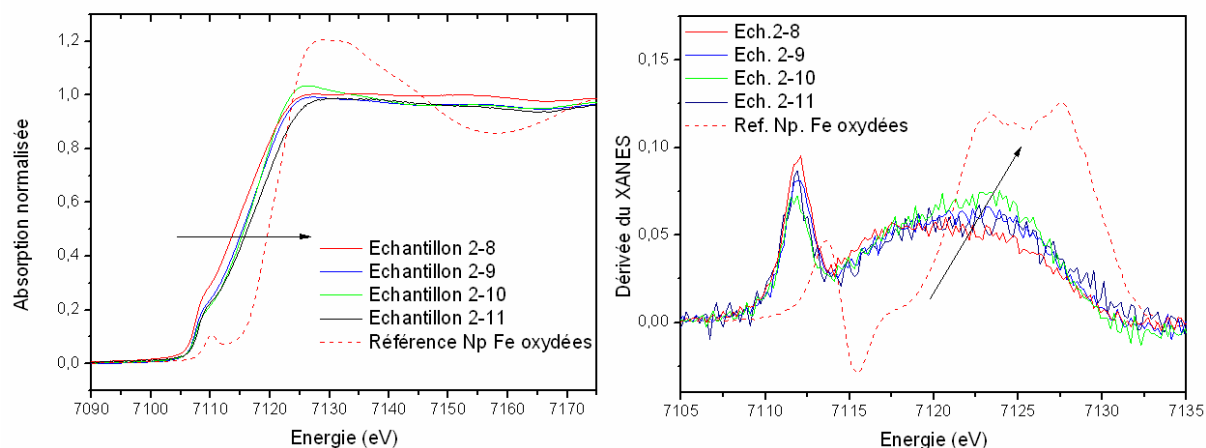


Figure 2-29 : Spectres d'absorption des rayons X au seuil K du fer et dérivée de l'absorption dans la région du XANES pour les **échantillons 2-8 à 2-11** et pour une référence de nanoparticules de fer oxydées.

La figure 2-30 représente les transformées de Fourier non corrigées normalisées des fonctions EXAFS des **échantillons 2-8 à 2-11** ainsi que les références de fer  $\alpha$ , de borure de fer  $\text{Fe}_2\text{B}$  et de nanoparticules de fer oxydées. Les quatre échantillons présentent le même pic principal à 0,199 nm (distance non corrigée) caractéristique du fer amorphe ou polytétraédrique déjà observé dans les **échantillons 2-1, 2-4 et 2-7** (cf. § 3-2-2). Le pic principal de l'**échantillon 2-10** présente un épaulement, en accord avec une oxydation partielle de l'échantillon.

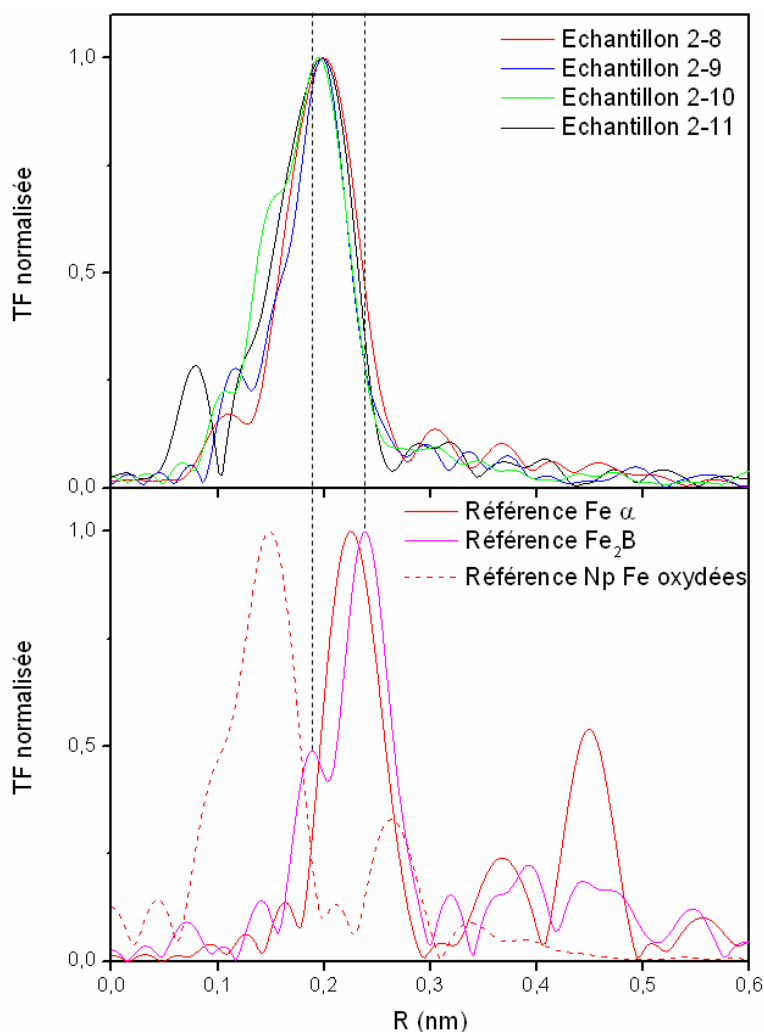
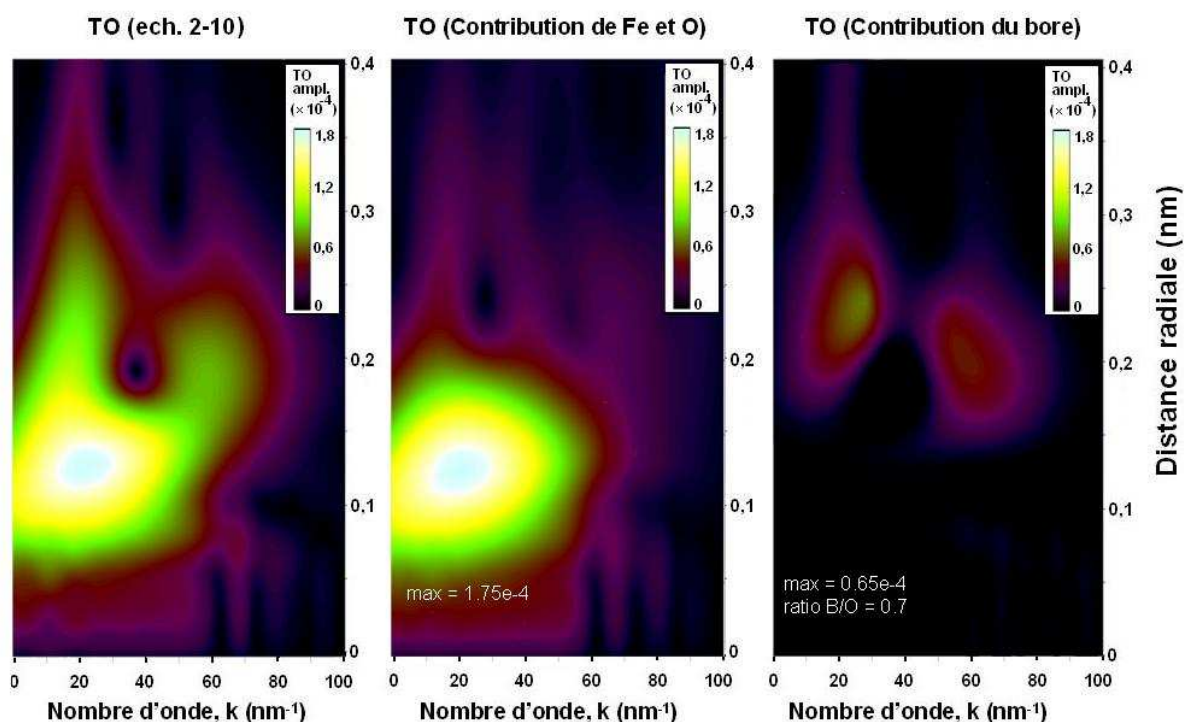


Figure 2-30 : Transformées de Fourier normalisées et non corrigées des fonctions EXAFS au seuil K du fer. En haut : les **échantillons 2-8 à 2-11**. En bas : des références de fer  $\alpha$ , de borure de fer ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) et de nanoparticules de fer oxydées

Les spectres XANES et les traitements par TF des spectres EXAFS n'apportant que des informations limitées, les traitements par TO ont été effectués sur les **échantillons 2-9, 2-10 et 2-11**.

Concernant l'**échantillon 2-10** (fig. 2-31), la contribution à courte distance radiale est très intense dans la TO d'origine (à gauche) et l'intensité du 3<sup>ème</sup> maximum (à  $59 \text{ nm}^{-1}$ ) est équivalente par rapport aux deux premiers maxima (à  $20 \text{ nm}^{-1}$ ). Afin de réduire l'intensité du second pic de bore, une plus forte fraction d'oxyde a due être soustraite de la TO d'origine. Après observation d'un début de raie blanche sur le spectre XANES et l'épaule à courte distance dans la TF de la fonction EXAFS, ceci est un nouvel élément confirmant l'oxydation partielle de l'**échantillon 2-10**.

La TO finale (fig 2-31 à droite) montre les maxima relatifs à la présence de bore au voisinage du fer et donne pour la première fois des preuves solides de la dégradation de l'aminoborane  $iPr_2NBH_2$  en présence de nanoparticules de fer préformées et de l'inclusion résultante d'atomes de bore.



*Figure 2-31 : Projections sur le plan (k, r) des transformées en ondelettes de l'échantillon 2-10, de la contribution de fer et d'oxyde et de la contribution de bore (de gauche à droite)*

Concernant la TO de l'échantillon 2-9 (fig. 2-32 à droite), il ne reste, après soustraction des contributions de fer métallique et d'oxyde de fer, que les pics relatifs à la contribution de bore prouvant l'inclusion de bore dans les nanoparticules de fer.

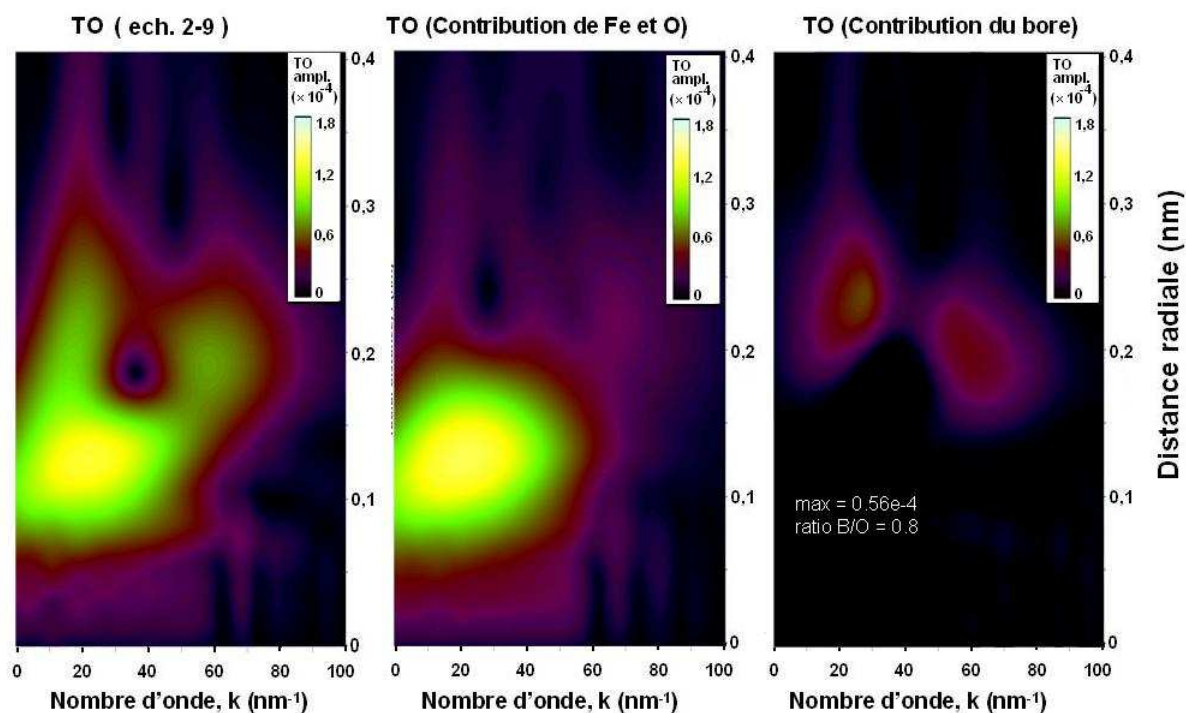


Figure 2-32 : Projections sur le plan  $(k, r)$  des transformées en ondelettes de l'échantillon 2-9, de la contribution de fer et d'oxyde et de la contribution de bore (de gauche à droite)

L'échantillon 2-11 a été préparé par ajouts successifs d'équivalents d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  (10 équivalents au total) jusqu'à saturation des germes de fer et arrêt du dégagement d' $\text{H}_2$ . Pour cet échantillon, une contribution de fer supérieure à 100% (cf. tableau 2-35) a due être soustraite à la TO originale (fig. 2-33). L'amplitude finale de la contribution de bore est plus faible que pour les autres échantillons malgré une plus grande quantité d'amineborane introduite.

La quantification du bore dans cet échantillon est de ce fait trop ambiguë pour donner lieu à une interprétation.



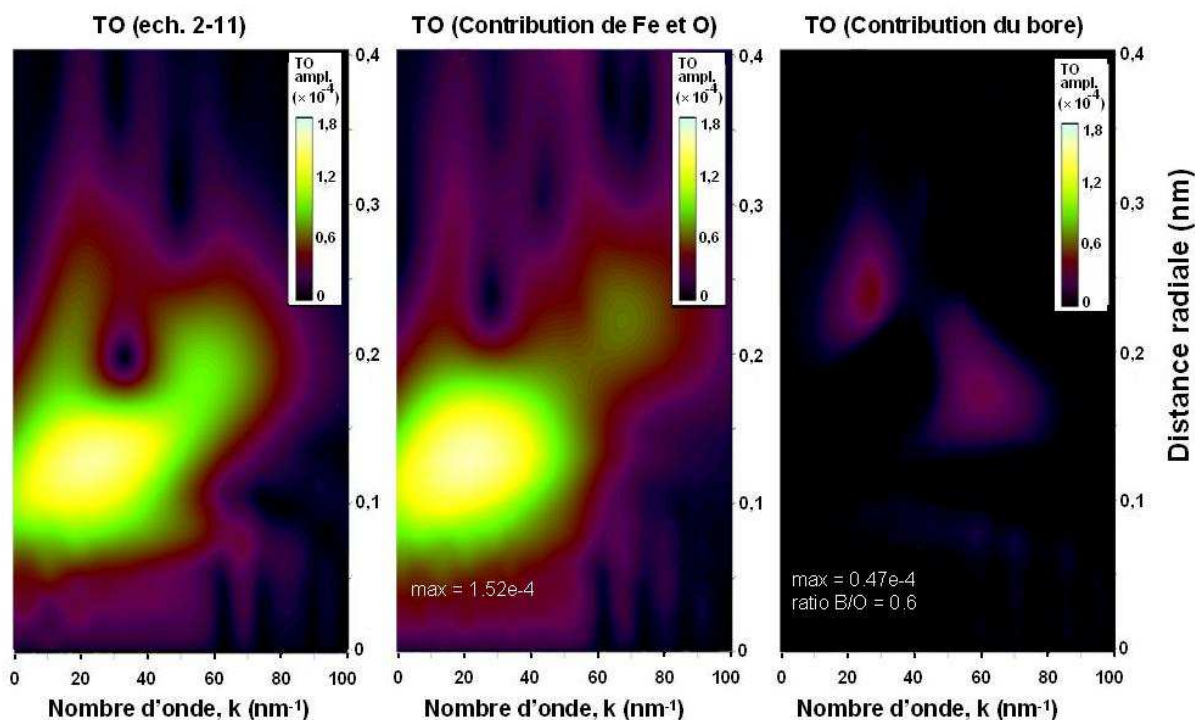


Figure 2-33 : Projections sur le plan  $(k, r)$  des transformées en ondelettes de l'échantillon 2-11, de la contribution de fer et d'oxyde et de la contribution de bore (de gauche à droite)

### 3-3-3-Discussion

L'étude des nanoparticules de fer par spectrométrie Mössbauer combinée à la transformée en ondelettes des signaux EXAFS a permis de mettre en évidence la présence de bore au sein de tous les échantillons (excepté la référence de fer, i.e. l'échantillon 2-8).

Le tableau 2-35 donne, pour chaque échantillon, les variables de la combinaison linéaire exprimant les fractions de fer dans un environnement fer et de fer dans un environnement oxygène-azote soustraites pour mettre en valeur la contribution de bore, la position du premier pic de la contribution de bore, la valeur d'amplitude de la TO de ce pic, la quantité de bore en regard de la référence  $\text{Fe}_2\text{B}$  et l'estimation de la quantité de bore dans l'échantillon.

Le maximum d'amplitude des TO finales est le reflet de la quantité de bore dans les échantillons, ainsi, la comparaison avec la référence  $\text{Fe}_2\text{B}$  permet de donner une quantification du bore au sein de chaque échantillon. Néanmoins, la structure des nanoparticules synthétisées est différente de celle de  $\text{Fe}_2\text{B}$  et l'amplitude de la TO est

également dépendante de cette structure. La quantification par cette méthode est donc peu précise et les barres d'erreurs importantes.

Ces estimations donnent toutefois des indications intéressantes lorsque mise en regard avec les conditions opératoires. Ainsi, les **échantillons 2-1** et **2-4** sont ceux dont la teneur en bore est la plus grande avec un pourcentage atomique de bore équivalent ( $15 \pm 5 \%$  et  $11 \pm 7 \%$ ). Ces valeurs sont néanmoins plus faibles que celles obtenues par spectrométrie Mössbauer pour les mêmes échantillons (i.e. 25 %).

L'étude des **échantillons 2-9** et **2-10** montre que la réaction à température ambiante entre  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  (ou  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ ) et les germes de fer préformés (i.e. **échantillon 2-8**) induit des inclusions de bore dans ces germes avec une teneur équivalente ( $7 \pm 6 \%$  et  $8 \pm 6 \%$ ) et en plus faible quantité que les échantillons décrits précédemment, ce qui est un résultat cohérent. Du point de vue expérimental, lors de l'ajout de  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  sur les nanoparticules de fer préformées, un dégagement gazeux a été observé (**échantillon 2-9**). Conformément à la littérature,<sup>18</sup> il est probable que  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  subisse une déshydrogénation au contact des nanoparticules de fer pour former  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ . L'évolution ultérieure de  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$  à la surface des particules conduit alors à l'inclusion de bore, comme observé pour l'**échantillon 2-10**, via un dégagement gazeux (également observé pour cet échantillon) suggérant la déshydrogénation de  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ . L'**échantillon 2-11** a également mis en évidence l'aspect catalytique des nanoparticules pour la déshydrogénation de  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  (jusqu'à 10 équivalents, par rapport au métal).

Les TO des échantillons oxydés après exposition à l'air ont également été réalisées et n'indiquent, dans aucun cas, la présence de bore au voisinage du fer. La figure 2-34, ci-dessous, illustre qu'après soustraction d'une fraction importante d'oxyde la TO finale (à droite) ne montre qu'une faible contribution à 0,21 nm qui ne correspond pas à l'empreinte caractéristique du bore. Cette absence de bore au voisinage du fer suggère son oxydation et son extraction hors de la nanoparticule. Il est envisageable qu'une couche d'oxyde de bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) puisse se former à la surface, comme c'est le cas pour la référence de  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

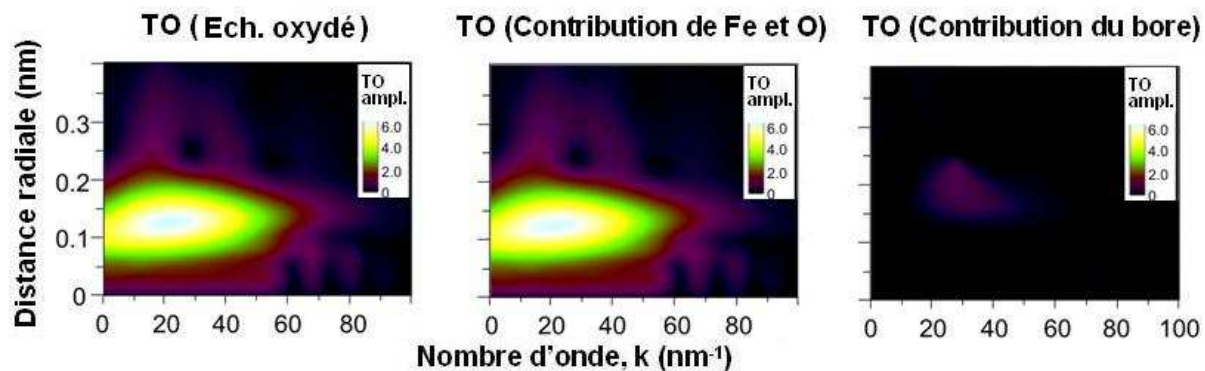


Figure 2-34 : Projections sur le plan  $(k, r)$  des transformées en ondelettes de l'échantillon 2-8 après exposition à l'air, de la contribution d'oxyde soustraite et de la contribution de bore (de gauche à droite). Note : l'échelle d'amplitude est augmentée à 6 u.a. pour les échantillons oxydés contre 1,8 u.a. pour la TO de la contribution de bore.

Cette observation suggère que les teneurs en bore discutées précédemment sont des valeurs par défaut puisqu'une contribution oxyde est présente pour chaque échantillon. Heureusement, ce taux d'oxyde est du même ordre de grandeur pour tous les échantillons.

Echantillon	Ech. 2-1	Ech. 2-4	Ech. 2-7	Ech. 2-8	Ech. 2-9	Ech. 2-10	Ech. 2-11
	2eq. $iPr_2NHBH_3$ Ar / t.a.	1eq. $iPr_2NHBH_3$ $H_2$ / 110°C	1eq. $iPr_2NHBH_3$ Ar / 110°C	Référence Fe $H_2$ / 150°C	1eq. $iPr_2NHBH_3$	1eq. $iPr_2NHBH_3$	10eq. $iPr_2NHBH_3$
Environnements de fer soustrait à la TO originale							
Fe-Fe (%)	22 ± 3	33 ± 4	35 ± 4	100	36 ± 4	27 ± 4	90 ± 4
Fe-O ou Fe-N (%)	26 ± 2	20 ± 3	36 ± 2	0	25 ± 2	33 ± 2	29 ± 2
Fe <sub>total</sub> soustrait (%)	48 ± 5	53 ± 7	71 ± 6	100	61 ± 6	60 ± 6	>100
Position et amplitude du premier pic de la contribution de bore dans la TO finale							
$k_{max,B}$ (nm <sup>-1</sup> )	28,0 ± 0,5	27,5 ± 0,5	28,0 ± 0,5	0	28,0 ± 0,5	27,5 ± 0,5	27,5 ± 0,5
$r_{max,B}$ (nm)	0,245 ± 0,05	0,242 ± 0,05	0,245 ± 0,05	0	0,245 ± 0,05	0,245 ± 0,05	0,245 ± 0,05
Amplitude TO (u.a.)	0,89 ± 0,02	0,73 ± 0,02	0,81 ± 0,03	0	0,56 ± 0,02	0,65 ± 0,03	0,5 ± 0,1
Estimation de la quantité de bore							
Quantité de bore dans une structure Fe <sub>2</sub> B (% atomique)	28 ± 2	23 ± 2	26 ± 2	0	18 ± 2	21 ± 2	--
Estimation de la quantité de bore dans	15 ± 5	11 ± 7	8 ± 6	0	7 ± 6	8 ± 6	--

Tableau 2-35 : Récapitulatif des valeurs des combinaisons linéaires et de la teneur en bore dans les échantillons 2-1, 2-4 et 2-7 à 2-11.

Cette étude montre que lors de la synthèse de nanoparticules par réduction du précurseur de fer  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  par le complexe diisopropylamine borane (i.e. **échantillons 2-1 à 2-5**), le processus est beaucoup plus complexe que ce que nous avons envisagé. Ainsi le mécanisme de réduction du précurseur de fer décrit au § 2-1 est susceptible d'entrer en compétition avec d'autres réactions : 1) Dès le début de la réduction, les premiers nuclei de fer formés sont susceptibles de déshydrogéner  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  pour former  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$  ; 2)  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$  peut réduire  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  pour former de nouveaux germes de fer et 3)  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$  se décompose en présence des germes et induit l'inclusion d'atomes de bore. Dans ce contexte, le contrôle de taille paraît difficile.

Ce dernier point, concernant la réactivité de  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$  vis-à-vis des germes de fer, permet notamment d'expliquer la forte intensité de la contribution du bore dans les TO des **échantillons 2-1, 2-4 et 2-7** en comparaison des **échantillons 2-9 à 2-11**. En effet, dans le premier cas l'amine borane (ou l'aminoborane) utilisé réagit avec  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  à basse température pour former les premiers germes de fer, la réduction étant poursuivie jusqu'à retour à température ambiante l'inclusion de bore devrait commencer à ce stade dans les germes. Cette réactivité dès les premières étapes de formation des nanoparticules, ainsi que le palier de chauffe à  $110^\circ\text{C}$  sous pression d' $\text{H}_2$  contribue à l'obtention de borure de fer de composition plus homogène et plus riche en bore que pour les **échantillons 2-9 à 2-11** dans lesquels la décomposition de  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  ou  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$  et l'inclusion de bore qui en résulte se produisent à la surface.

Par la suite, l'influence de l'inclusion de bore sur les propriétés magnétiques a été investiguée sur trois échantillons caractéristiques.

### **3-4-Caractérisation XMCD des échantillons**

Le dichroïsme circulaire magnétique (XMCD) est une technique puissante pour déterminer les propriétés magnétiques de nos échantillons en sondant le seuil  $L_{3,2}$  du fer. L'XMCD est la différence entre l'absorption des rayons X polarisés circulairement à gauche et à droite, par l'échantillon placé sous champ magnétique. L'absorption des rayons X induit une transition électronique d'un niveau de cœur vers un état non occupé, une transition  $2p \rightarrow 3d$  dans le cas du fer. (cf. Annexe V)

L'influence de l'inclusion de bore sur les propriétés magnétiques sera mise en évidence par les analyses SQUID et XMCD réalisées sur les échantillons suivants :

<b>Echantillon</b>	<b>Ratio <math>i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3</math> / <math>\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2</math></b>	<b>Diamètre (nm)</b>	<b>Déviati on standard (<math>\pm</math> nm)</b>	<b>Aspect des nanoparticules</b>
<b>Echantillon 2-4 110°C/H<sub>2</sub></b>	1,1	3,5	0,7	dispersées
<b>Echantillon 2-8 150 °C / H<sub>2</sub></b>	–	1,8	0,3	dispersées
<b>Echantillon 2-11 t.a.</b>	10	2,3	0,5	dispersées

*Tableau 2-36 : Récapitulatif des synthèses pour les échantillons 2-4, 2-8 et 2-11.*

Les mesures ont été réalisées au service synchrotron de BESSY II à Berlin sur la ligne de lumière PM3 et en collaboration avec le Dr. Carolin Schmitz-Antoniak de l'université de Duisburg-Essen. La préparation de l'échantillon se fait en boîte à gants par dépôt d'une goutte de solution de nanoparticules déposée sur un substrat de graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Une boîte à gants est adaptée à la ligne de lumière et le transfert de l'échantillon jusqu'à la chambre de mesure se fait à l'abri de l'air au moyen de cannes de transfert.

Une fois l'échantillon introduit et avant la mesure XMCD proprement dite, la chambre de mesure est mise sous vide poussé ( $10^{-9}$  mbar). Un premier spectre d'absorption des rayons X au seuil  $L_{3,2}$  du fer est réalisé pour vérifier si les nanoparticules présentent des traces d'oxydes. La figure 2-37 présente un exemple de spectre XANES de nanoparticules de fer non oxydées et la fonction two-step correspondante permettant, après soustraction, de corriger les sauts des seuils  $L_3$  et  $L_2$  et de conserver uniquement le spectre XANES correspondant à l'excitation d'électron 2p vers l'état final 3d.

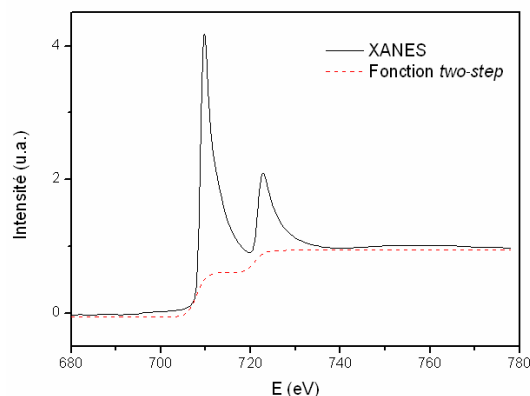


Figure 2-37 : Exemple de spectre XANES de nanoparticules de fer non oxydées enregistré au seuil  $L_{3,2}$  du fer et fonction *two-step* correspondante

Quatre spectres d'absorption ont été mesurés entre 680 eV et 780 eV à 13 K avec des photons incidents dont la polarité est fixée à -0,8. L'échantillon est soumis à un champ magnétique  $\mu_0 H_{\text{ext}} = \pm 3$  T. A la fin de chaque mesure ce champ magnétique est inversé (plutôt que changer la polarisation des photons). Les spectres mesurés sont normalisés puis on effectue leur moyenne, enfin, le spectre résultant est corrigé par soustraction de la fonction *two-step* présentée ci-dessus.

La différence entre les spectres d'absorptions polarisés donne le signal XMCD (fig. 2-38).

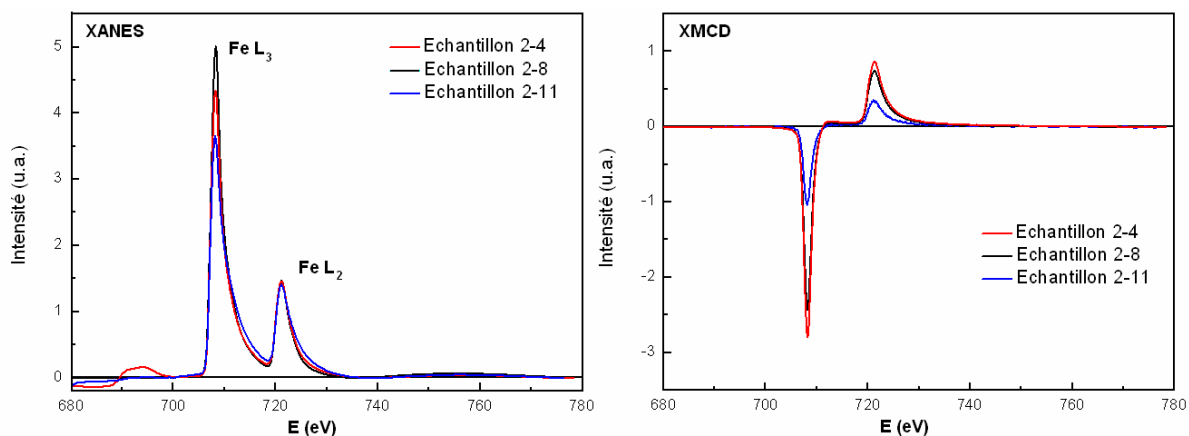


Figure 2-38 : Spectres XANES (corrigés par une fonction *two-step*, à gauche) au seuil  $L_{3,2}$  du fer pour les échantillons 2-4, 2-8 et 2-11 et spectres XMCD correspondants(à droite).

Afin d'obtenir les valeurs des contributions orbitale  $\mu_l/n_h$  et de spin  $\mu_s/n_h$  par nombre d'états électroniques 3d inoccupés par atome  $n_h$ , les règles de sommes, développées par Chen et al., peuvent être appliquées.<sup>37</sup> Ces règles peuvent être définies selon les équations (1) et (2).  $p$  est l'intégrale de l'XMCD sur le domaine d'absorption du seuil  $L_3$ ;  $q$  est l'intégrale de l'XMCD

sur le domaine d'énergie d'absorption  $L_3$  et  $L_2$ . La valeur de  $r$  est obtenue via l'intégrale du spectre XANES (3d).

$$\frac{\mu_l}{n_h} = -\frac{2q}{3r} \mu_B \quad (1)$$

$$\frac{\mu_s^{\text{eff}}}{n_h} = \frac{-3p + 2q}{r} \mu_B \quad (2)$$

Les spectres ci-dessous (fig. 2-39), détaillent schématiquement l'application de ces règles avec les intégrales à déterminer (en pointillés rouge) sur chaque spectre.

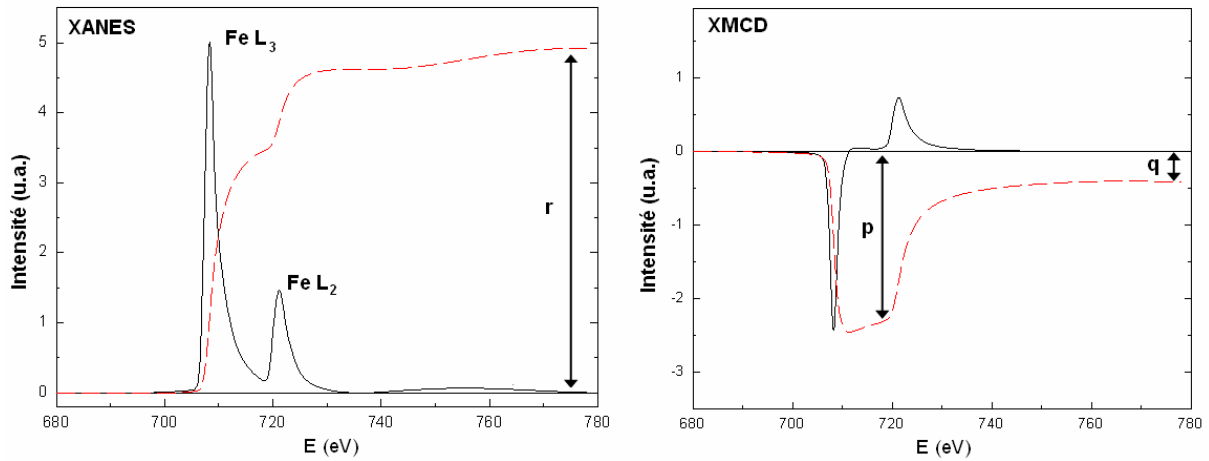


Figure 2-39 : Illustration des règles de somme : spectre XANES et XMCD (en noir) et les intégrales à prendre en compte pour les calculs des contributions de spin et orbitale des moments magnétiques (en rouge).

Les estimations des moments magnétiques de spin et orbital du fer pour les **échantillons 2-4, 2-8 et 2-11** sont résumées dans le tableau ci-dessous, la marge d'erreur varie entre 10 et 20 % mais les changements relatifs entre les échantillons sont significatifs. La valeur  $n_h$  pour les nanoparticules de fer pur de l'**échantillon 2-8** a été fixée à la valeur du massif pour du fer  $\alpha$  soit 3,41. Pour les **échantillons 2-4 et 2-11** la valeur de  $n_h$  a été estimée à partir des variations d'intensité de l'intégrale des spectres XANES.



Echantillon	$\mu_S^{\text{eff}}/n_h$ ( $\mu_B$ )	$\mu_L/n_h$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{\text{tot}}/n_h$ ( $\mu_B$ )	$\mu_L/\mu_S^{\text{eff}}$	$n_h$	$\mu_S^{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ )	$\mu_L$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{\text{tot}}$ ( $\mu_B$ )
Echantillon 2-4	0,707	0,022	0,729	3,2 %	3,28	2,32	0,072	2,39
Echantillon 2-8	0,586	0,026	0,612	4,4 %	3,41	2,00	0,089	2,09
Echantillon 2-11	0,279	0,001	0,280	$\approx 0$	3,35	0,93	0,003	0,93

Tableau 2-40 : récapitulatif des estimations obtenues après application des règles de somme.

Les moments magnétiques par atome pour les **échantillons 2-4** et **2-8** sont respectivement égaux à 2,39 et 2,09  $\mu_B$ . Ces valeurs ont été confirmées par les mesures d'aimantation SQUID qui donne pour les mêmes échantillons des valeurs respectives de 2,24 et 1,90  $\mu_B$  à 3T, ce qui est en bon accord compte tenu des erreurs inhérentes à l'XMCD et à l'analyse élémentaire.

Au seuil du fer (XANES) aucun de ces trois échantillons ne présente de signe d'oxydation, pourtant l'**échantillon 2-11** présente une aimantation relativement faible de 0,93  $\mu_B$  suggérant qu'une importante quantité de bore inclus dans les nanoparticules de fer contribue à un abaissement de l'aimantation.

Les alliages  $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$  sous forme de couches minces ont été très étudiés mais il est difficile de donner une composition précise de l'alliage en se basant sur le moment magnétique car il existe une large dispersion des résultats dans la littérature. D'après Hafner et al.,<sup>38</sup> pour les compositions les plus riches en fer, des fluctuations locales entre états ferromagnétique et antiferromagnétique conduisent à une baisse du moment magnétique par rapport au Fe- $\alpha$ . Pour une teneur en bore croissante, ces moments négatifs disparaissent : le moment magnétique par atome de fer maximal est obtenu pour une composition de  $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ , pour atteindre une valeur proche de celle du massif (i.e. 2,2  $\mu_B$ ).<sup>39</sup> Enfin, pour une teneur plus forte le moment magnétique diminue à cause de la formation de liaisons de type p-d magnétiquement inertes. Ainsi, une teneur en bore de 15 % pour l'**échantillon 2-4**, présentant le moment magnétique par atome le plus fort, est envisageable et serait en accord avec les résultats obtenus par traitements par TO (i.e.  $11 \pm 7$  % cf. tableau 2-35). Concernant l'**échantillon 2-11**, l'estimation de sa composition, en considérant les données de la littérature,<sup>38</sup> suggère une teneur en bore de  $50 \pm 10\%$  en adéquation avec la méthode de synthèse employant un large excès d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$ .

## 4-Conclusion

L'utilisation de  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  comme nouveau réducteur du précurseur  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  pour la synthèse de nanoparticules de fer a été investiguée. Des nanoparticules de tailles comprises entre 2,9 et 3,5 nm de moyenne ont été obtenues et caractérisées par les techniques WAXS et XAS qui ont mis en évidence une structure de type polytétraédrique identique à celle adoptée par les germes de fer de 1,8 nm (**échantillon 2-8**). La présence de bore en quantité non négligeable au sein des nanoparticules a été mise en évidence par la combinaison de techniques complémentaires incluant la spectroscopie Mössbauer et la TO des signaux EXAFS et XMCD. Nous avons étudié le devenir des sous-produits de  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  en présence des nanoparticules de fer fraîchement synthétisées. Alors que la littérature rapporte le fait que la déshydrogénation catalytique de l'amine borane stériquement encombré  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  conduit simplement à de l'aminoborane  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$  inerte,<sup>17</sup> nos travaux ont permis de déterminer que ce sous-produit se déshydrogénéise en présence de nanoparticules de fer et conduit à l'inclusion d'atomes de bore dans les nanoparticules.

Les travaux réalisés montrent la difficulté de trouver des réducteurs alternatifs au dihydrogène ou aux amines pour la synthèse de nanoparticules de fer propres. Néanmoins, cette étude ouvre la voie vers une nouvelle méthode pour produire des nanoparticules de borure de fer et met en évidence l'activité catalytique des nanoparticules pour la déshydrogénation de  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  et  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ .

## Bibliographie chapitre II :

- <sup>1</sup> G. P. Van Der Laan, A. A. C. M. Beenackers, *Catalysis Reviews* **1999**, 41, 255.
- <sup>2</sup> A. Moissala, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2003**, 15, S3011.
- <sup>3</sup> J. F. Sonnenberg, N. Coombs, P. A. Dube, R. H. Morris, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 5893.
- <sup>4</sup> O. Margeat, C. Amiens, P. Lecante, B. Chaudret, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2010**, 1, 108.
- <sup>5</sup> O. Margeat, F. Dumestre, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante, M. Respaud, *Progress in Solid State Chemistry* **2005**, 33, 71.
- <sup>6</sup> F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science* **2004**, 303, 821.
- <sup>7</sup> L. M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, M. Respaud, B. Chaudret, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 549.
- <sup>8</sup> L. M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, T. Blon, J. Carrey, M. Respaud, F. Dumestre, C. Amiens, O. Margeat, B. Chaudret, P. Lecante, E. Snoeck, *Journal of Applied Physics* **2008**, 103, 07D521.
- <sup>9</sup> A. Meffre, S. Lachaize, C. Gatel, M. Respaud, B. Chaudret, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 13464.
- <sup>10</sup> O. Margeat, D. Ciuculescu, P. Lecante, M. Respaud, C. Amiens, B. Chaudret, *Small* **2007**, 3, 451.
- <sup>11</sup> D. Ciuculescu, C. Amiens, M. Respaud, A. Falqui, P. Lecante, R. E. Benfield, L. Jiang, K. Fauth, B. Chaudret, *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 4624.
- <sup>12</sup> N. Atamena, D. Ciuculescu, G. Alcaraz, A. Smekhova, F. Wilhelm, A. Rogalev, B. Chaudret, P. Lecante, R. E. Benfield, C. Amiens, *Chemical Communications* **2010**, 46, 2453.
- <sup>13</sup> J. M. Yan, X. B. Zhang, S. Han, H. Shioyama, Q. Xu, *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47, 2287.
- <sup>14</sup> N. Zheng, J. Fan, G. D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 6550.
- <sup>15</sup> Thèse Arnaud Glaria, *Université Paul Sabatier* **2007**.
- <sup>16</sup> R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 1844.
- <sup>17</sup> Y. Kawano, M. Uruichi, M. Shimoi, S. Taki, T. Kawaguchi, T. Kakizawa, H. Ogino, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 14946.
- <sup>18</sup> A. Staubitz, A. P. Robertson, I. Mannes, *Chemical Reviews* **2010**, 110, 4079.
- <sup>19</sup> N. C. Smythe, J. C. Gordon, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, 2010, 509.
- <sup>20</sup> M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 12048.
- <sup>21</sup> M. Zahmakiran, S. Ozkar, *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, 8955.
- <sup>22</sup> M. Zahmakran, M. Tristany, K. Philippot, K. Fajerwerg, S. Ozkar, B. Chaudret, *Chemical Communications* **2010**, 46, 2938.
- <sup>23</sup> T. He, Z. Xiong, G. Wu, H. Chu, C. Wu, T. Zhang, P. Chen, *Chemistry of Materials* **2009**, 21, 2315.
- <sup>24</sup> T. He, J. Wang, G. Wu, H. Kim, T. Proffen, A. Wu, W. Li, T. Liu, Z. Xiong, C. Wu, H. Chu, J. Guo, T. Autrey, T. Zhang, P. Chen, *Chemistry – A European Journal* **2010**, 16, 12814.
- <sup>25</sup> G. N. Glavée, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanyis, *Inorganic Chemistry* **1995**, 34, 28.
- <sup>26</sup> S. B. Kalidindi, M. Indirani, B. R. Jagirdar, *Inorganic Chemistry* **2008**, 47, 7424.
- <sup>27</sup> B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda, *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, 415, 288.
- <sup>28</sup> Y. Luo, K. Ohno, *Organometallics* **2007**, 26, 3597.
- <sup>29</sup> P. M. Zimmerman, A. Paul, Z. Zhang, C. B. Musgrave, *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, 1069.
- <sup>30</sup> G. J. Long, D. Hautot, Q. A. Pankhurst, D. Vandormael, F. Grandjean, J. P. Gaspard, V. Briois, T. Hyeon, K. S. Suslick, *Physical Review B* **1998**, 57, 10716.
- <sup>31</sup> V. G. Harris, S. A. Oliver, J. D. Ayers, B. N. Das, N. C. Koon, *Applied Physics Letters* **1996**, 68, 2073.
- <sup>32</sup> S. S. Hanna, J. Heberle, G. J. Perlow, R. S. Preston, D. H. Vincent, *Physical Review Letters* **1960**, 4, 513.
- <sup>33</sup> C. L. Chien, K. M. Unruh, *Physical Review B* **1982**, 25, 5790.
- <sup>34</sup> M. Choi, J. I. Budnick, D. M. Pease, G. H. Hayes, J. Wong, *Physical Review B* **1990**, 41, 9654.
- <sup>35</sup> H. Funke, A. C. Scheinost, M. Chukalina, *Physical Review B* **2005**, 71, 094110.
- <sup>36</sup> C. Antoniák, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2010**, 2, 237.
- <sup>37</sup> C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H. J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, F. Sette, *Physical Review Letters* **1995**, 75, 152.
- <sup>38</sup> J. Hafner, M. Tegze, C. Becker, *Physical Review B* **1994**, 49, 285.
- <sup>39</sup> H. S. Chen, *Reports on progress in Physics* **1980**, 43, 353.



# CHAPITRE III

**Synthèse et caractérisation des hybrides IIO à base Fe-Bi**

## 1-Introduction

Dans la recherche de nouvelles fonctionnalités, nous nous sommes intéressés, dans ce troisième chapitre, à la synthèse de nouveaux matériaux hybrides fer-bismuth combinant à la fois le ferromagnétisme du fer- $\alpha$  et les propriétés électroniques du bismuth. Le choix de cette combinaison a été motivé d'une part, par le fait que ce système est totalement immiscible dans le massif et devrait conduire à la formation de domaines bien définis. D'autre part, le bismuth présente de multiples atouts :

il est l'élément lourd le plus stable si on considère son temps de demi-vie de  $1,9.10^{19}$  ans pour son isotope naturel  $^{209}\text{Bi}$ . C'est un semi-métal qui présente des propriétés uniques comme un fort diamagnétisme et une forte magnéto-résistance. Situé dans le tableau périodique entre le plomb et le polonium, le bismuth est peu toxique et ses effets sont réversibles. Probablement utilisé à des fins médicales depuis le Moyen Âge, son utilité thérapeutique est avérée à partir du 18<sup>ème</sup> siècle.<sup>1</sup> De nos jours, les propriétés antimicrobienne et anticancéreuse de ses sels sont reconnues et utilisées dans le traitement de troubles gastro-intestinaux, de la syphilis, la prévention d'ulcère, contre le cancer. Ils sont même reconnus pour réduire les effets indésirables sur les reins provoqués par le *cis*-platine. Ses propriétés physiques permettent également d'envisager le traitement par radiothérapie ainsi que son utilisation sous forme de nanoparticules comme agent de contraste dans l'imagerie par tomographie axiale (computed tomography).<sup>2</sup> De plus, le bismuth interagit fortement avec le soufre, cette affinité a été mise à profit notamment pour la synthèse de complexes thiobismuth d'intérêt thérapeutique comme par exemple les dialkylcystéines de bismuth.<sup>3</sup> Cette affinité pour le soufre est un atout pour une fonctionnalisation ultérieure de la surface de nanomatériaux composés de bismuth, en analogie avec les travaux développés sur les nanohybrides comportant des domaines d'or.

On peut bien évidemment mesurer le potentiel d'un matériau hybride peu toxique, à la fois fonctionnalisable, capable d'agir en agent de contraste pour l'IRM et la tomographie et ayant une réponse magnétique suffisamment forte pour l'envisager dans le traitement du cancer par hyperthermie.

Pour mieux cibler le contexte de notre étude, nous détaillerons par la suite un état de l'art concernant les hybrides FeBi.

## 2-Bibliographie

### 2-1-Caractéristiques structurales à l'état massif et compatibilité du fer et du bismuth

La synthèse et l'étude du système fer-bismuth sont prometteuses aussi bien au niveau fondamental qu'au niveau des propriétés potentielles qui peuvent en résulter. En effet, mise à part l'abondance de littérature sur la perovskite  $\text{BiFeO}_3$ , il existe à ce jour peu de littérature sur les matériaux bimétalliques Fe-Bi. Cela tient au fait que les deux matériaux sont extrêmement différents : les atomes de Fe et Bi possèdent des rayons atomiques très différents (respectivement 126 et 156 pm) et cristallisent dans des systèmes distincts (respectivement cc et rhomboédrique). De plus, dans le massif, le diagramme de phase nous montre que ces deux métaux ne sont pas miscibles (fig. 3-1).<sup>4</sup>

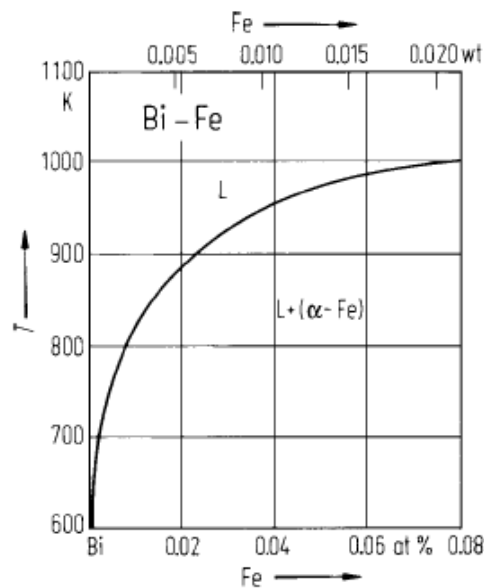


Figure 3-1 : Diagramme de phase FeBi : Solubilité du fer dans le bismuth liquide.<sup>4</sup>

L'absence de miscibilité à l'état massif n'est pas, en soit, un facteur susceptible d'empêcher la formation de bimétalliques puisqu'il a déjà été montré que la miscibilité augmente à l'échelle du nanomètre. Toutefois, cela pourrait induire une ségrégation de domaines conduisant à des matériaux hybrides de types cœur-coquille ou hétérodimère.

La différence en terme de rayons atomiques et de structures n'est pas, non plus, rédhibitoire puisque des nanoparticules présentant cette particularité ont pu être synthétisés, comme par exemple les systèmes CoBi et NiBi.<sup>5, 6</sup>

## **2-2-Les couches minces bimétalliques FeBi**

Les premiers alliages Fe-Bi ont été synthétisés en 1982 sous la forme de couches minces. Le dépôt simultané a été réalisé par évaporation de cibles métalliques et condensation sur des substrats de quartz ou de NaCl grâce à un faisceau d'électrons. L'étude par diffraction des rayons X a montré, pour une composition comprise entre  $0,1 < x < 0,3$ , que les alliages  $\text{Fe}_{x-1}\text{Bi}_x$  étaient à prédominance amorphe. En deçà et au-delà de ces compositions, des pics de fer et de bismuth cristallins apparaissent plus clairement, ce qui est le témoin d'une ségrégation locale des deux éléments.<sup>7</sup> Le système amorphe présente une très bonne résistance à l'oxydation, ce qui a également été confirmé par Hsu et al. Dans cette dernière étude, le comportement magnétique des couches minces au cours du temps a été rapporté. Il se traduit par une baisse de l'aimantation à saturation, de la rémanence et l'augmentation de la coercivité. Ces changements de propriétés sont inhérents au vieillissement du matériau et se produisent même sur les échantillons protégés de l'oxydation par une couche d'Ag de 0,5  $\mu\text{m}$ .<sup>8</sup>

Par la même méthode, Cui et al. ont obtenu un autre système constitué de multicouches ségréguées Fe-Bi par dépôts successifs. Les auteurs observent que la structure cristalline du fer est dépendante de l'épaisseur de la couche : cc (cubique centré) pour une épaisseur supérieure à 1,5 nm et amorphe en deçà montrant le peu de compatibilité entre les deux systèmes cristallins. Le bismuth, quant à lui, cristallise toujours sous la forme rhomboédrique. Les études par spectrométrie Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  à température ambiante montrent des composantes ferromagnétique et paramagnétique lorsque la couche de fer est d'une épaisseur de 4 nm mais leur nature n'est pas discutée. Aussi cette étude ne donne aucune indication sur la diffusion aux interfaces.<sup>9</sup> Sur le même système Wu et al. ont montré que la contribution magnétique, paramagnétique à température ambiante, devenait ferromagnétique à 6 K.<sup>10</sup>

## **2-3-Les nanoparticules et systèmes moléculaires bimétalliques FeBi**

Afin d'obtenir des nanoparticules de fer encapsulées dans une coquille non magnétique, Zhang et al. ont utilisé la méthode SMAD (« Solvated-Metal-Atom-Dispersion ») pour tout d'abord préparer des alliages métastables de métaux immiscibles, par co-déposition de vapeur



sur un substrat froid et inerte, puis induire une séparation de phase par traitement thermique. Des structures cœur-coquille de Fe@Mg, Fe@In et Fe@Nd ont ainsi pu être obtenues de cette façon mais les essais concernant le système Fe-Bi se sont soldés par un échec. Dans ce cas, la ségrégation de phase induit la formation de nanoparticules monométalliques.<sup>11</sup> Cet exemple est le premier et le seul, à notre connaissance, rapportant la tentative de synthèse de nanoparticules bimétalliques Fe-Bi non oxydées.

Toutefois, il est intéressant de noter que Taylor et al. ont travaillé sur la formation de petits clusters bimétalliques en phase gazeuse et sur leur dissociation. Ainsi, des petits clusters  $\text{Bi}_n\text{Fe}$  (avec  $n = 1, 2, 3$  ou  $4$ ) bimétalliques peuvent être produits par évaporation laser de bismuth métallique et photolyse de complexe de fer carbonyl par UV en phase gazeuse. Ces clusters neutres sont ionisés ( $\text{Bi}_n\text{Fe}^+$ ) et analysés par spectrométrie de masse par une méthode basée sur le temps de vol. Puis, les clusters sont fragmentés par photoexcitation à l'aide d'un laser, les cations résultants sont également analysés par spectrométrie de masse. La dissociation des clusters de départ produit des clusters bimétalliques plus petits ( $\text{BiFe}^+$  ou  $\text{Bi}_2\text{Fe}^+$ ) plutôt que des fragments homonucléaires. La liaison Bi-Fe est donc énergétiquement stable et ces deux éléments peuvent coexister si la structure finale de l'objet n'est pas celle du massif.<sup>12</sup>

Des liaisons stables Bi-Fe ont également été rapportées dans plusieurs espèces moléculaires notamment dans un complexe polymérique  $[\text{nBuBiFe}(\text{CO})_4]_n$ <sup>13</sup> et récemment dans un complexe cage  $[\text{nBu}_4\text{N}]_4[\text{Bi}_4\text{Fe}_8(\text{CO})_{28}]$ <sup>14</sup> ces complexes ont été caractérisés par diffraction des RX et présentent des longueurs de liaisons FeBi variées :

Complexe moléculaire	Distance Bi-Fe (nm)	Référence
$[\text{nBuBiFe}(\text{CO})_4]_n$	0,2849 et 0,2771	2002 <sup>13</sup>
$[\text{nBu}_4\text{N}]_4[\text{Bi}_4\text{Fe}_8(\text{CO})_{28}]$	Entre 0,2706 et 0,2727	2010 <sup>14</sup>

Il existe donc des exemples de liaisons FeBi stables dans des clusters de quelques atomes ou des composés moléculaires.

De par leurs propriétés structurales, ainsi que du point de vue thermodynamique et cinétique, il est difficile de prédire si Fe et Bi pourront se combiner et s'ils le peuvent quelle architecture en résultera. Ainsi, dans des systèmes métalliques nanométriques, deux situations peuvent se présenter :

- 1) les différences structurales (rayon atomique plus grand et structure rhomboédrique pour le bismuth, structure polytétraédrique ou cc pour le fer), l'absence de miscibilité dans le massif également observée à l'échelle du nanomètre dans certaines préparations de couches minces, pourraient rendre ces deux métaux « incompatibles » et favoriser la nucléation homogène plutôt qu'une croissance sur des germes préexistants.
- 2) comme vue au chapitre 1, la courbure de la surface d'un germe préformé, la formation de structures hors équilibre peuvent au contraire favoriser l'association de ces deux éléments.

## **2-4-Les oxydes**

Dans la littérature, les matériaux multifonctionnels de basse dimensionnalité combinant le bismuth et l'oxyde de fer connaissent un grand intérêt notamment depuis la découverte en 2003 d'une haute polarisation ferroélectrique dans des couches minces de perovskite  $\text{BiFeO}_3$ .<sup>15</sup> Depuis,  $\text{BiFeO}_3$  est l'un des composés multiferroïques le plus étudié à l'échelle nanométrique. Ce matériau possède, dans la même phase, des propriétés ferromagnétiques et ferroélectriques qui peuvent potentiellement être appliquées dans les dispositifs de stockage de données, dans des composés électroniques, dans le domaine des capteurs et de la photocatalyse.<sup>16</sup>

La recherche de matériaux inorganiques hybrides pour des applications biologiques a conduit Andrés-Vergés et al. à développer des structures cœur-coquille de magnétite@oxyde de bismuth. Celles-ci sont synthétisées par co-précipitation de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . La taille des nanoparticules varie en fonction du pourcentage de bismuth : lorsque sa concentration augmente, la taille des particules diminue suggérant le rôle des cations  $\text{Bi}^{3+}$  comme tensioactifs à la surface des particules de fer. Ainsi, en faisant croître la concentration en bismuth de 0 à 20 % la taille des nanoparticules passe de 35 à 8 nm. L'aimantation à saturation varie entre 75 et 85  $\text{A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$  ( $M_{\text{magnétite}} = 98 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ ).<sup>17</sup>

Dans la suite de ce chapitre, nous donnerons une vue d'ensemble des précurseurs de bismuth utilisés pour la synthèse de nanoparticules monométalliques en solution afin de déterminer lesquels seront compatibles avec nos méthodes de synthèse et nos exigences concernant notamment les propriétés magnétiques des nanoobjets obtenus. Nous exposerons par la suite la démarche suivie pour mettre au point la synthèse d'hybrides FeBi. Pour cela nous

présenterons les tests préliminaires réalisés sur les précurseurs les mieux adaptés à notre objectif. Enfin, nous détaillerons les synthèses effectuées ainsi que les études structurales et magnétiques pour caractériser ces bimétalliques.

## **2-5-Les précurseurs de bismuth pour la synthèse de nanoobjets en solution**

### **2-5-1-Les sels de bismuth**

Les sels métalliques sont fréquemment utilisés pour la synthèse de nanoparticules notamment dans les techniques de micelles inverses. Ainsi  $\text{BiOCl}_4$  dissout dans une quantité appropriée d'eau est réduit avec  $\text{NaBH}_4$  dans un système micellaire eau/isooctane avec l'AOT comme tensioactif (dioctyl sulfosuccinate de sodium). Les diamètres des nanoparticules de bismuth résultantes sont compris entre 3 et 8 nm suivant le ratio eau/AOT.<sup>18</sup>

En milieu polaire, la réduction de  $\text{BiCl}_3$  est également une voie d'accès courante aux nanoparticules. Ainsi, Balan et al. ont synthétisé dans le THF des nanoparticules de 3 nm par réduction de  $\text{BiCl}_3$  par NaH avec le *ter*-butanolate de sodium (*t*-BuONa) comme tensioactif.<sup>19</sup> Dans le DMF, la réduction de  $\text{BiCl}_3$  par  $\text{NaBH}_4$  en présence d'une quantité variable de PVP est réalisée à température ambiante pour former des nanoparticules de taille variable entre 6 et 13 nm.<sup>20</sup> Une méthode facile mais conduisant à une large distribution en taille, consiste à réduire  $\text{BiCl}_3$  en solution aqueuse à 80°C avec de l'hydrazine et en présence d'oléate de sodium comme dispersant et stabilisant pour obtenir des particules sphériques entre 25 et 40 nm.<sup>21</sup> Alternativement, la trioctylphosphine (TOP) peut agir comme réducteur pour former des nanoparticules de 3 nm à température ambiante dans le dioctyl éther.<sup>22</sup>

En contrôlant le ratio  $\text{NaBiO}_3/\text{PVP}$ , Wang et al. ont pu obtenir différentes formes de nanoobjets par le procédé polyol, incluant des nanocubes, des rubans, des objets triangulaires et sphériques.<sup>23</sup> Cette méthode impliquant l'éthylène glycol peut également être étendue à  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .<sup>24</sup>

Des nanoparticules de bismuth ont été synthétisées par réduction du 2-éthylhexanoate bismuth par l'injection à chaud du superhydrure  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  en présence d'un mélange TOP/acide

oléique à 175°C. Toutefois la distribution en taille des objets est très large et nécessite plusieurs cycles de sélection en taille pour obtenir une solution de particules monodisperses (15 nm).<sup>25</sup> Alternativement, le réducteur  $\text{NaBH}_4$  a été utilisé à température ambiante en présence de TOP pour obtenir des nanoparticules de bismuth de 20 nm pour la croissance catalytique de nanofils d'indium ou de gallium.<sup>26</sup> Ce précurseur a également été utilisé comme source de bismuth pour fabriquer des nanocomposites CoBi de 20 à 80 nm par une technique de combustion sous atmosphère réductrice, aucune donnée concernant les propriétés magnétiques n'a toutefois été rapportée.<sup>5</sup>

Récemment, Velasco-Arias et al. ont proposé une méthode simple pour synthétiser des nanoparticules de bismuth rhomboédriques de 3,3 nm par réduction de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  par un défaut de réducteur  $\text{NaBH}_4$  en présence de citrate de sodium dans le DMSO à température ambiante. La solution colloïdale reste stable pendant au moins 3 mois grâce à la formation de complexes résiduels  $\text{Bi(III)-citrate}$  qui peuvent former des structures complexes de type  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_8(\text{cit})_8]^{12-}$  capables d'interagir fortement à la surface des particules. Ces dernières présentent une structure de bande de type semi-conducteur.<sup>27</sup>

#### 2-5-2- $\text{Bi}_2\text{Ph}_4$

Le complexe  $\text{Bi}_2\text{Ph}_4$  est un solide orange très sensible à la lumière, mais qui peut être facilement synthétisé et conservé en boîte à gants à basse température.<sup>28</sup> L'utilisation de ce précurseur pour l'obtention de nanoobjets n'a été rapportée que dans la synthèse de bimétalliques NiBi. Dans ce cas,  $\text{Bi}_2\text{Ph}_4$  est mélangé à  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  et réagit instantanément à température ambiante dans le THF. Après un reflux de 15 min, des nanoparticules, de diamètre moyen de 28 nm avec une large distribution en taille, ou des nanofils sont obtenus respectivement sans tensioactifs et en présence d'un mélange trioctylamine/acide oléique (2/1). A partir de l'analyse élémentaire, le moment magnétique par atome de nickel est estimé à  $0,05 \mu_B$  ce qui est très faible par rapport à une phase de nickel pure (i.e.  $0,602 \mu_B$ ). Cette valeur est attribuée à la formation d'un alliage NiBi sans pour autant exclure la présence d'oxyde dans l'échantillon.<sup>6</sup>

### 2-5-3-Bi[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>

L'amidure de bismuth Bi[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> est un solide jaune sensible à l'air et à l'humidité largement utilisé dans les techniques de dépôt physique : MOCVD et ALD en raison de sa volatilité. Ce complexe est obtenu simplement par réaction entre BiCl<sub>3</sub> et 3 équivalents de Li[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (ou Li-HMDS) dans le THF et est ensuite purifié par sublimation.<sup>29</sup> En ce qui concerne la décomposition de Bi[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, Buhro et al. l'ont étudiée de façon intensive et ont synthétisé avec succès des nanoparticules de bismuth monodisperses de tailles ajustables entre 3 et 115 nm par décomposition thermique à 190 °C. En présence de polymère (PHD-PVP ou poly(1-hexadecene)<sub>0,67</sub>-co-(1-vinylpyrrolidinone)<sub>0,33</sub>) le contrôle de taille est obtenu en faisant varier le ratio précurseur/Na[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].<sup>30, 31</sup> Plus simplement, Li et al. ont utilisé le TOP à la fois comme réducteur et stabilisant de nanoparticules de Bi de 3,3 nm à partir du précurseur Bi[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.<sup>32</sup>

Plus récemment, une technique d'injection à chaud a été utilisée pour synthétiser des nanoparticules monodisperses entre 11 et 22 nm. Un mélange Bi[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>/Li[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (ratio 1/5) est additionné à une solution d'hexadecylamine (HDA) entre 100 et 140°C. Un contrôle précis du temps de réaction (7, 15, 30 ou 45 s) permet de moduler la taille finale.<sup>33</sup>

Facilement accessibles, stables et peu onéreux, les sels de bismuth nécessitent de travailler dans l'eau ou d'utiliser des solvants très polaires difficiles à sécher. Dans notre but de synthétiser des systèmes bimétalliques FeBi exempts de toutes traces d'oxydation, l'utilisation de solvants strictement anhydres et donc de complexes métal-organiques (pour raison de solubilité) leur sera préférée, notamment Bi<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub> et Bi[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.

La synthèse de nanoparticules de bismuth a souvent été réalisée en vue de faire croître des nanofils de semi-conducteur CdSe par la méthode solution-liquide-solide (SLS) qui tire parti du faible point de fusion du bismuth (271 °C à l'état massif, et donc inférieur à l'échelle du nanomètre). Ce dernier point pose quelques difficultés pour la synthèse contrôlée de nanoparticules de bismuth. En effet, des phénomènes de coalescence et d'évolution en solution après synthèse peuvent intervenir.

## 3-Synthèse de nanomatériaux hybrides

### 3-1-Choix des précurseurs et tests préliminaires

Comme exposé ci-dessus, les contraintes expérimentales nous ont orienté vers l'utilisation de  $\text{Bi}_2\text{Ph}_4$  et  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  comme source de Bi, ces précurseurs sont tous deux facilement accessibles par la simplicité de leurs synthèses et leur faible coût. A la fois d'une grande stabilité, ils peuvent être conservés pendant plusieurs mois à basse température et à l'abri de la lumière, ils sont toutefois facilement décomposables par réduction. Afin de synthétiser des nanomatériaux hybrides FeBi, nous utiliserons le précurseur de fer décrit dans le chapitre précédent. Bien entendu, la réactivité des complexes de bismuth sera étudiée en utilisant des conditions de synthèse similaires à celles utilisées pour le complexe de fer, notamment, nous nous intéresserons au comportement de ces deux complexes vis-à-vis des réducteurs comme  $\text{H}_2$  et  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$ .

#### 3-1-1-Réactivité de $\text{Bi}_2\text{Ph}_4$

$\text{Bi}_2\text{Ph}_4$  est un complexe prometteur qui a été mis en jeu dans la synthèse de nanoobjets bimétalliques NiBi. D'après Ould-Ely et al.,  $\text{Bi}_2\text{Ph}_4$  se décompose directement en présence de  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , le complexe de nickel (0) semble suffisamment réducteur pour réduire  $\text{Bi}_2\text{Ph}_4$ .<sup>6</sup> Pour tester la compatibilité de ce précurseur de bismuth,  $\text{Bi}_2\text{Ph}_4$  est simplement mis en solution en présence de  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ . Les observations montrent qu'il n'y a ni formation spontanée de nanoparticules en solution ni même changement de couleur du milieu. Cette absence de réactivité est un avantage lorsqu'on veut contrôler l'architecture finale d'un matériau hybride.

Les tests de décomposition ont montré que  $\text{Bi}_2\text{Ph}_4$  se décomposait sous pression de 3 bars d' $\text{H}_2$  à partir de 100 °C dans le toluène sans stabilisant. A la fin de la réaction le milieu réactionnel est évaporé à sec pour donner un solide noir et un résidu blanc. Le résidu blanc a été caractérisé par RMN ( $^1\text{H}$ ) dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  et s'avère être le complexe  $\text{BiPh}_3$  ( $^1\text{H}$  RMN (TDF) :  $\delta$  7,22 à 7,35 ppm (m, 9H, 6  $\text{CH}_{\text{méta}}$  et 3  $\text{CH}_{\text{para}}$ ), 7,70 à 7,74 ppm (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{ortho}}$ )). La caractérisation par MET du brut réactionnel montre un mélange de nanoparticules et de gros amas.

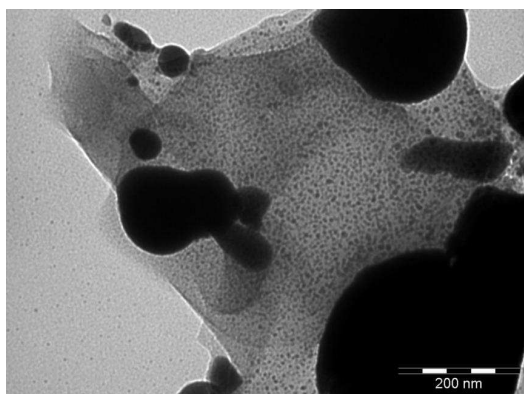


Figure 3-2 : Cliché MET du brut réactionnel de réduction de  $\text{Bi}_2\text{Ph}_4$  sous pression d' $\text{H}_2$

Tout comme la décomposition thermique du complexe  $\text{Bi}_2\text{Ph}_4$ ,<sup>34</sup> la réduction sous pression d' $\text{H}_2$  de  $\text{Bi}_2\text{Ph}_4$  forme du  $\text{Bi}^{(0)}$  et du  $\text{BiPh}_3$  de façon quantitative. Dans ces conditions, l'utilisation de ce complexe pose problème : d'une part, du point de vue de « l'économie d'atomes » puisqu'il faudrait décomposer deux fois plus de précurseur pour obtenir une composition désirée; mais surtout, parce qu'il engendre un sous produit moléculaire susceptible d'interférer de manière inappropriée au cours de la synthèse.  $\text{BiPh}_3$  est également l'un des réactifs utilisé pour la synthèse de  $\text{Bi}_2\text{Ph}_4$ , il est couramment utilisé en MOCVD, c'est pourquoi nous avons au préalable testé sa réactivité. Ce solide blanc est très stable et les températures nécessaires à sa réduction ou décomposition thermique en solution ne permettraient pas son utilisation dans les conditions du laboratoire. De ce fait  $\text{Bi}_2\text{Ph}_4$  et  $\text{BiPh}_3$  n'ont pas été engagés dans la synthèse de matériaux bimétalliques BiFe.

### 3-1-2-Réactivité de $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$

Les données de la littérature indiquent que  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  se décompose sous atmosphère inerte à partir de 220 °C (fig. 3-3). Les tests de réactivité montrent que sous pression d' $\text{H}_2$  (3 bar) l'amidure de bismuth est réduit à 150 °C en 18h sans stabilisant pour former de gros amas et des agglomérats de petites particules.(fig. 3-4)

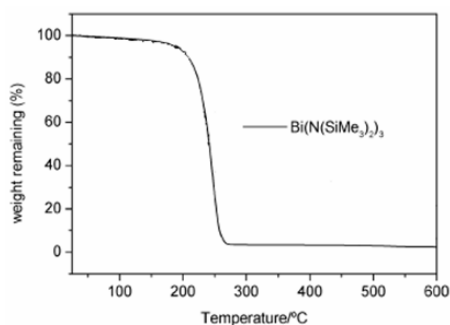


Figure 3-3 : Analyse thermogravimétrique de  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ .<sup>29</sup>

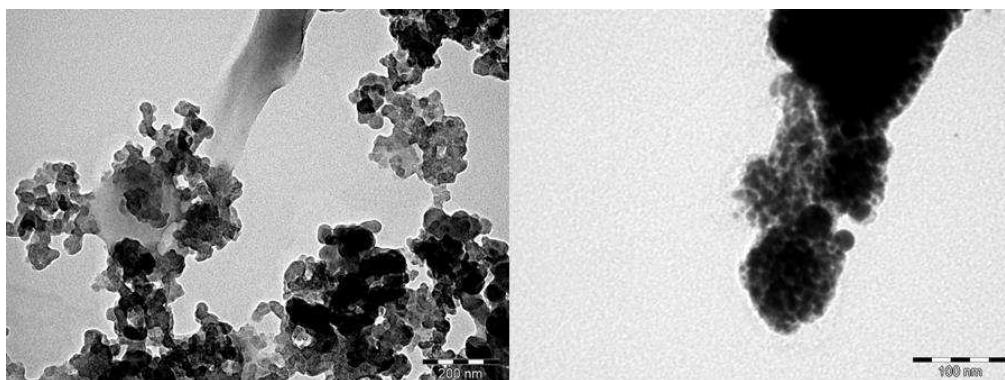


Figure 3-4 : Clichés MET de la réduction de  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  sous pression d' $\text{H}_2$  (3 bar)

La même réaction de réduction a été réalisée en présence d'un excès de ligands  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  (10 équivalents d'HMDS) pour améliorer la stabilisation des petites particules de bismuth. Cette fois ci, la cinétique de réaction est diminuée et la réaction doit être prolongée pendant 72 h pour réduire tout le complexe de bismuth. Toutefois, les observations par MET indiquent uniquement la formation de petites nanoparticules d'un diamètre moyen de 4,5 nm. (fig. 3-5)

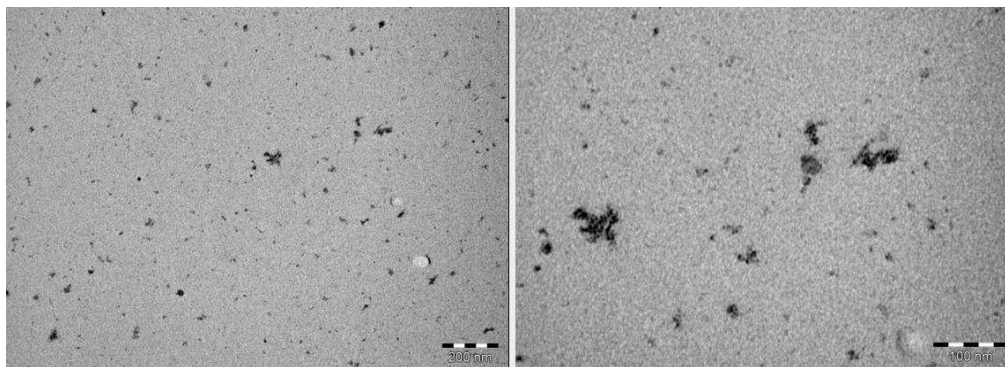


Figure 3-5 : Clichés MET de la réduction de  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  sous pression d' $\text{H}_2$  (3 bar) en présence de 10 équivalents d'HMDS



Bien que la température de décomposition thermique de  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  en absence de  $\text{H}_2$  soit de 220 °C, l'ajout d'hexadécylamine (1 équivalent d'HDA) permet sa décomposition à partir de 100 °C pour former des petites nanoparticules agglomérées de 3,4 nm de diamètre.(fig. 3-6)

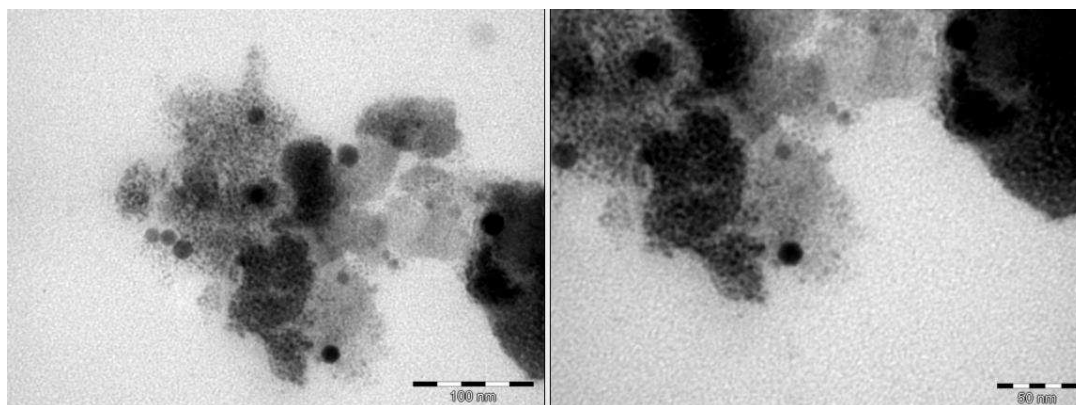


Figure 3-6 : Clichés MET de la décomposition thermique de  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  en présence d'un équivalent d'HDA.

Les réducteurs utilisés précédemment dans le chapitre 2 pour la réduction de  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  ont également été testés sur  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ . Ainsi, dès -10 °C, le précurseur  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  est réduit par 3 équivalents de diisopropylamine borane ( $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$ ) pour former des nanoparticules de 3,2 nm relativement bien dispersées (fig. 3-7). La dispersion en taille est relativement bien contrôlée malgré l'absence de stabilisant autre que l'HMDS issu de la décomposition du précurseur. Il semblerait que la basse température joue un rôle déterminant dans l'absence d'agglomération. Toutefois le rendement de la réaction est faible, il en est de même pour la réaction entre  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  et le diisopropylamino borane ( $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ ).

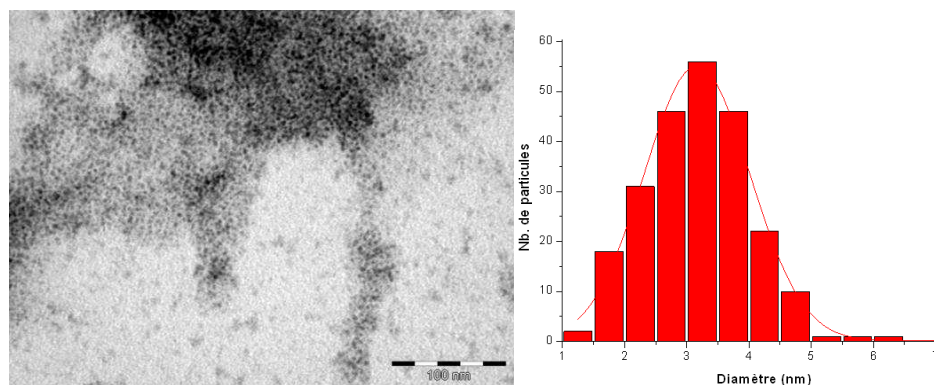


Figure 3-7 : Clichés MET de la réduction de  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  par  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  et l'histogramme de taille correspondant

En conclusion, le complexe  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  présente une réactivité intéressante tant vis-à-vis de  $\text{H}_2$  que de  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$ . En effet, ce complexe de bismuth réagit moins violemment vis-à-vis de ces réducteurs en comparaison avec le complexe de fer analogue  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ . Ainsi, l'amidure de fer se réduit à partir de 110 °C sous pression d' $\text{H}_2$  (cf. chapitre 2) alors que l'amidure de bismuth ne se réduit qu'à 150 °C. Nous pourrions éventuellement tirer profit de cette différence de cinétique comme cela fut le cas pour les systèmes  $\text{Fe}@\text{Rh}$  et  $\text{Co}@\text{Rh}$ .<sup>35</sup> En vue de mettre en jeu deux métaux dans des matériaux hybrides plus complexes, l'utilisation de précurseurs engendrant les mêmes sous-produits de réaction est également un avantage. Comme décrit au chapitre 2, l'HMDS est une amine suffisamment labile pour ne pas encombrer la surface des germes formés ce qui est important pour le développement d'hybrides IIO.  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  possède donc de multiples avantages et est un bon candidat pour la synthèse de nanomatériaux hybrides FeBi.

### 3-2-But et stratégies de synthèse

Les résultats obtenus sur la réactivité individuelle des deux précurseurs,  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  et  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ , nous permettent ainsi de cibler différentes stratégies de synthèse qui seront testées par la suite en vue de l'obtention de bimétalliques FeBi. L'extrême sensibilité du précurseur de fer et des nanomatériaux hybrides que nous envisageons de concevoir requiert des conditions drastiques en terme de qualité de solvants et de conditions opératoires. Ainsi, toutes les synthèses rapportées s'effectuent dans des bouteilles Fischer-Porter (bouteille

pressurisable) en une seule étape (*one pot*) afin d'éviter tout risque d'oxydation. L'ordre dans lequel s'enchaînent les réactions et en conséquence l'ordre chimique au sein de l'hybride devrait résulter, en partie, des différences de réactivité des précurseurs. Ainsi, le bismuth a une énergie de surface plus faible que le fer (respectivement  $0,537 \text{ J.m}^{-2}$  et  $2,222 \text{ J.m}^{-2}$ )<sup>36</sup> et un rayon atomique plus grand. *A priori*, ces caractéristiques, couplées à une cinétique de décomposition des précurseurs favorisant la formation de nanoparticules de fer dans les premières étapes de la synthèse tendraient à former une architecture de type cœur-coquille Fe@Bi.

La synthèse de nanomatériaux hybrides FeBi a été envisagée selon différentes conditions opératoires incluant différents réducteurs, ligands et procédures que nous présenterons par la suite.

D'ores et déjà, le choix de la procédure de réduction est limité par la capacité des nanoparticules de fer à catalyser la déshydrogénation d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  (cf. chapitre 2). En effet, les cinétiques relatives de décomposition des précurseurs suppose que  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  réagisse d'abord pour former des germes de fer qui à basse température catalyseront la déshydrogénation de tout excès d'amine borane avant que celui-ci ne puisse réduire  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ .

Ainsi, nous nous sommes focalisés sur les deux voies de synthèse suivantes :

- l'utilisation du dihydrogène comme seul réducteur pour une réduction séquentielle des précurseurs à différents paliers de température.

- l'utilisation d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  pour la réduction partielle ou totale de  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  suivie de la décomposition de  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  sous pression d' $\text{H}_2$ .

Concernant la stabilisation des nanoobjets, l'utilisation de polymère comme stabilisant est contre indiquée du fait de l'encombrement stérique et donc de la passivation de surface qu'il va générer. Nous avons donc investigué expérimentalement la formation de nanomatériaux hybrides en l'absence de ligands autres que l'HMDS provenant des précurseurs, en présence d'HDA, d'un excès d'HMDS, d'un mélange HDA/AO. Les structures et les propriétés magnétiques de ces systèmes ont été caractérisées par un ensemble de techniques complémentaires incluant MET, STEM-EDX, WAXS, EXAFS, XPS, SQUID et spectrométrie Mössbauer.

### 3-3-Synthèse sans stabilisant

La première voie envisagée ne met en jeu que la réduction des précurseurs sans adjonction de ligands autres que l'HMDS issu de la réduction des précurseurs. Comme présenté dans le chapitre précédent la réduction du précurseur de fer par hydrogénation conduit à des nanoparticules d'environ 1,8 nm (cf. **Echantillon 2-8**, chapitre 2). Afin d'augmenter la taille du domaine de fer, la combinaison des deux réducteurs est mise en œuvre comme pour la synthèse de l'**échantillon 2-4** (*np de fer de 3,4 nm*) : ces nanoparticules présentent en outre d'excellentes propriétés magnétiques.

Nous avons tenté de concevoir des nanoparticules hybrides FeBi en utilisant la même méthode, pour d'une part, obtenir nos premières références bimétalliques et d'autre part, vérifier si la méthode *one pot* est bien adaptée pour y accéder.

Ainsi, l'**échantillon 3-1** a été synthétisé suivant le profil réactionnel ci-dessous (fig. 3-8). Dans une bouteille Fischer-Porter, les précurseurs  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  et  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  en quantités stoechiométriques sont préalablement dissous dans l'anisole en boîte à gants. Le milieu réactionnel jaune vert est d'abord congelé dans un bain d'azote liquide ( $-196^\circ\text{C}$ ), puis un équivalent d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  dilué dans l'anisole est canulé sur la solution. La bouteille est mise sous vide pour éviter tout risque d'oxydation. Au cours du retour à température ambiante, la solution congelée fond lentement et le précurseur de fer réagit avec l'amine borane pour former une solution marron foncée puis noire. Le réacteur est ensuite pressurisé sous pression d' $\text{H}_2$  (3 bar pendant 15 min) puis plongé dans un bain d'huile à  $150^\circ\text{C}$  pendant 19 h sous agitation magnétique. A cette température, nous comptons faire croître les nanoparticules de fer en réduisant l'excès de  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  puis réduire  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  qui pourra se déposer sur les nanoparticules de fer préformées.

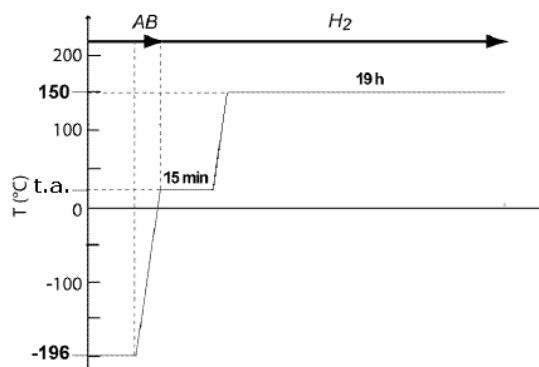


Figure 3-8 : Profil de température de la synthèse de l'échantillon 3-1

A la fin de la réaction, les particules sont fixées au barreau magnétique, le surnageant est retiré en boîte à gants avec une pipette Pasteur puis les particules sont séchées sous vide, récupérées et stockées en boîte à gants.

La microscopie électronique à transmission montre principalement des agglomérats de nanoparticules et des nanoparticules isolées. Ces dernières ont été caractérisées par MET-HR et l'analyse des plans cristallins a confirmé la présence de nanoparticules monométalliques de bismuth dans le système rhomboédrique entre 5 et 10 nm ( $d_{110} = 0,328$  nm). De façon surprenante, aucune nanoparticule de fer isolée n'a pu être identifiée par MET.

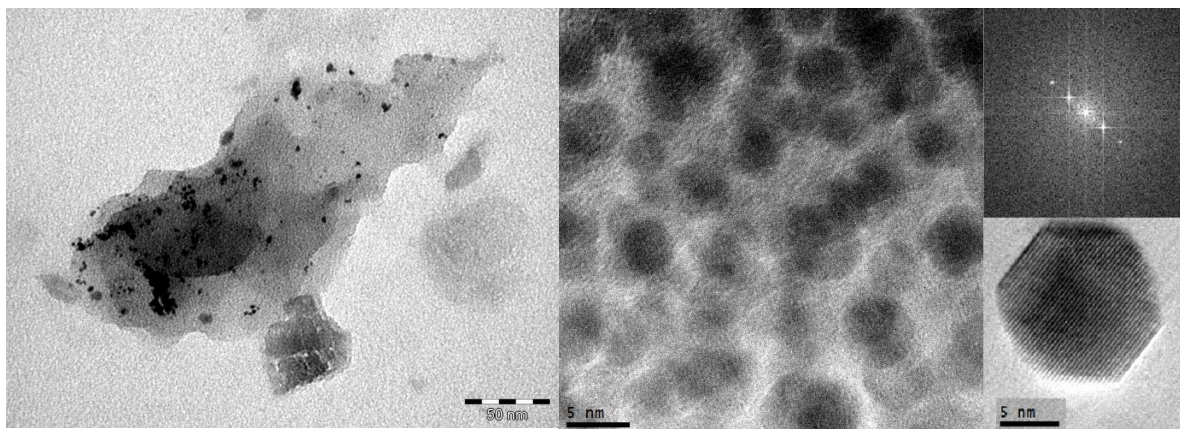


Figure 3-9 : Clichés MET et MET-HR de l'échantillon 3-1

L'analyse globale de l'échantillon 3-1 par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) permet d'indexer les structures cristallines théoriques au diffractogramme expérimental. La plupart des pics de diffractions peuvent être attribués directement au bismuth rhomboédrique. La diffraction du fer n'est pas clairement identifiable, les pics tabulés du fer- $\alpha$  (en violet) étant pour la plupart écrantés par ceux du bismuth (en bleu). Seul le pic à  $35,6^\circ$  pourrait éventuellement attester de la présence de fer- $\alpha$ .

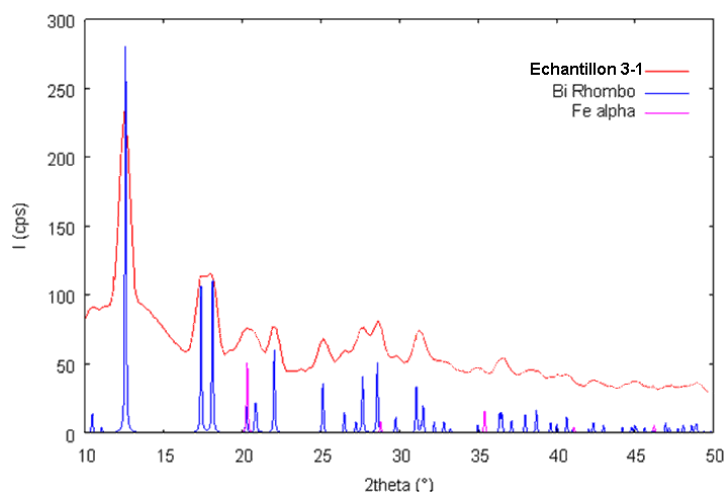


Figure 3-10 : Diffractogramme WAXS de l'échantillon 3-1 et les pics tabulés du bismuth rhomboédrique et de Fe- $\alpha$

L'EXAFS (fig. 3-11) montre, effectivement, un motif de fer- $\alpha$  mais celui-ci est très atténué et le pic de liaison métallique légèrement décalé vers les courtes distances. Le pic métallique à 0,21 nm (non corrigé) est encadré par deux pics qui impliquent une oxydation partielle de l'échantillon. Au seuil du bismuth, le pic métallique à 0,29 nm (non corrigé) ne semble pas avoir été affecté par cette oxydation et la structure locale du bismuth dans l'échantillon correspond à celui de la feuille de référence (rhomboédrique) en accord avec les résultats fournis par le WAXS. La campagne EXAFS ayant eu lieu trois mois après la synthèse, l'échantillon 3-1 s'est probablement dégradé dans ce laps de temps.

En revanche, le cycle d'aimantation de l'échantillon fraîchement préparé a été mesuré à 2 K entre  $\pm 5$  T en utilisant un magnétomètre SQUID (fig. 3-12). L'échantillon présente un cycle bien saturé, une très faible coercivité et une excellente aimantation, supérieure au massif, cette valeur de  $233 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$  indiquerait éventuellement une légère sous estimation de la quantité de fer par l'analyse élémentaire (Valeur du massif  $M_s = 222 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$  à 0 K). Toutefois, cette donnée indique clairement la présence de fer à l'état d'oxydation zéro. Cette caractéristique nous conforte dans le fait que les méthodes de travail utilisées, les précurseurs et les réducteurs sélectionnés sont parfaitement appropriés pour synthétiser des matériaux présentant les propriétés magnétiques désirées.

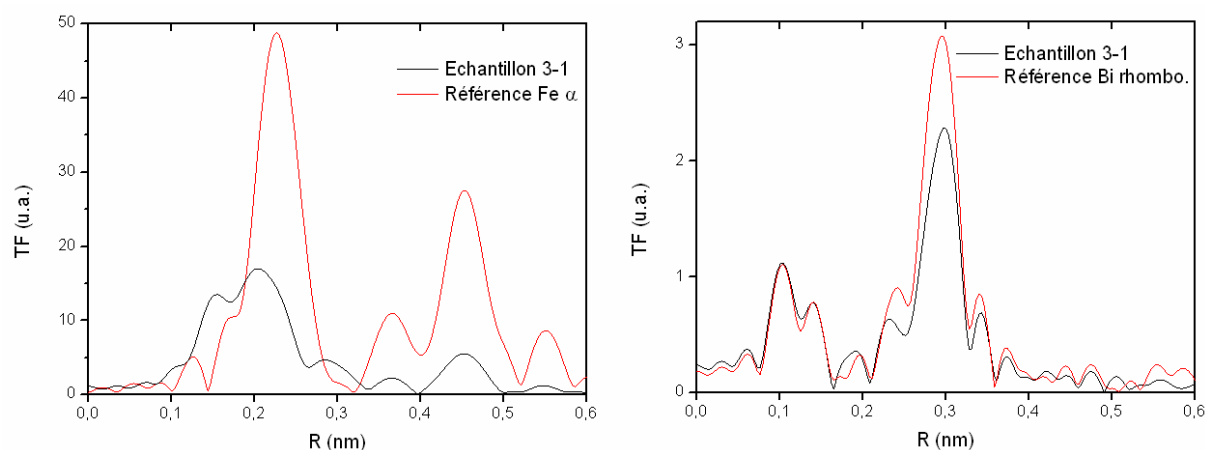


Figure 3-11 : Transformées de Fourier non corrigées du signal EXAFS de l'échantillon 3-1 et des références de fer- $\alpha$  et bismuth rhomboédrique mesurées aux seuils K du fer et  $L_3$  du bismuth (respectivement à gauche et à droite)

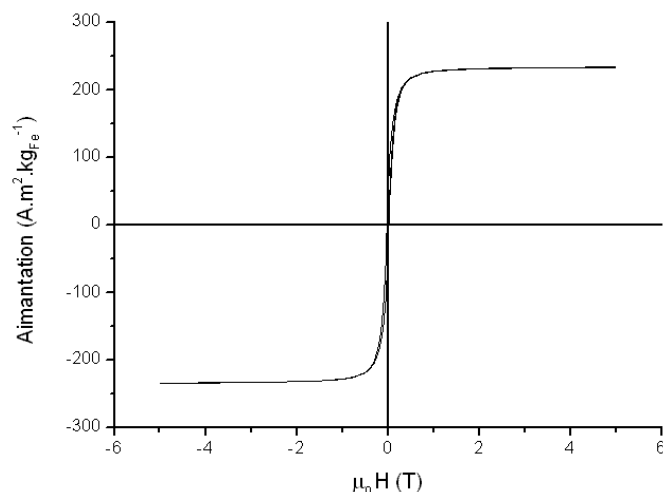


Figure 3-12 : Cycle d'hystérésis de l'échantillon 3-1 enregistré à 2 K entre -5 et +5 T

En conclusion, les premiers tests concernant la synthèse de nanomatériaux combinant Fe et Bi, bien que n'ayant, *a priori*, formé que des nanoparticules monométalliques très agglomérées et sensibles à l'oxydation, nous ont permis de valider les conditions opératoires en termes de préparation de solvant et de méthode de synthèse.

Afin d'obtenir des nanoobjets mieux définis et moins agglomérés nous avons par la suite modifié les conditions opératoires en incluant l'usage de ligands comme l'hexadécylamine (HDA) qui est un tensioactif couramment utilisé comme stabilisant dans la synthèse de nanoparticules.

### 3-4-Synthèse en présence d'HDA

La synthèse de l'échantillon **3-2** a été réalisée selon la même procédure que précédemment mais avec un profil de température qui inclut un palier de température de 4 h à 110 °C (fig. 3-13).

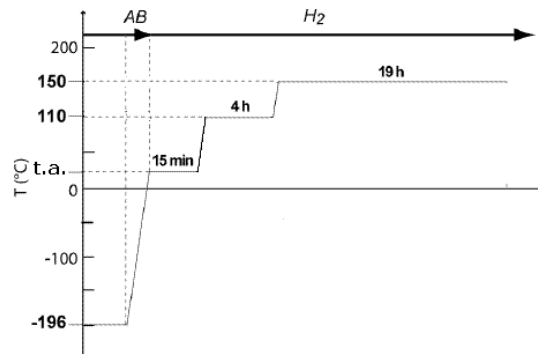


Figure 3-13 : Profil de température de la synthèse de l'échantillon **3-2**

La microscopie indique la présence de nombreuses particules et d'amas. L'observation des nanoparticules isolées en MET-HR montre des nanoparticules monométalliques de bismuth rhomboédrique de diamètre compris entre 5 et 10 nm. Contrairement à l'échantillon **3-1**, des nanoparticules de plus petites tailles (entre 1,5 et 3 nm) ont pu être observées et caractérisées comme étant du fer- $\alpha$  (fig. 3-14). Cette observation est étonnante. En effet, compte tenu des observations rapportées au chapitre 2, pour cette gamme de taille, une structure polytétraédrique est plus probable. Nous n'avons pour l'instant aucune explication à ce résultat.

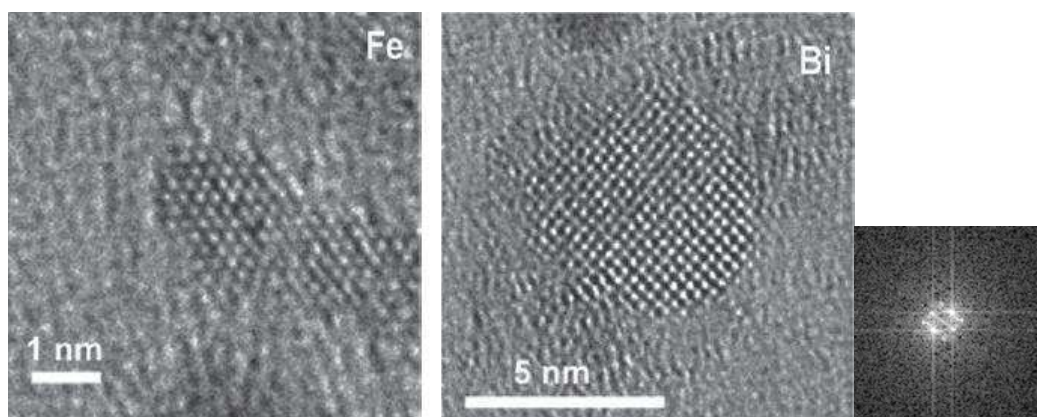


Figure 3-14 : Clichés MET-HR de nanoparticules monométalliques typiques présentes dans l'échantillon **3-2**



Par l'analyse EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) répétée sur plusieurs amas, la présence simultanée des deux métaux a pu être établie. Cependant, ces amas sont très hétérogènes en termes de formes et de composition (*i.e.* ratio Fe/Bi). La figure ci-dessous présente l'image MET d'un amas ainsi que l'analyse EDX réalisée sur son ensemble (fig. 3-15). De façon intéressante, lorsqu'on effectue des analyses pointées sur les zones les plus sombres, l'analyse reflète un enrichissement relatif en bismuth en comparaison aux zones plus claires et une certaine inhomogénéité au sein de l'amas. A ce stade, il est difficile, même en MET-HR, de déterminer si cet amas résulte de l'agglomération de nanoparticules monométalliques dans une matrice inorganique moléculaire (précurseur en excès, espèces intermédiaires, ...) ou si il existe une réelle interaction entre les deux éléments à l'état métallique.

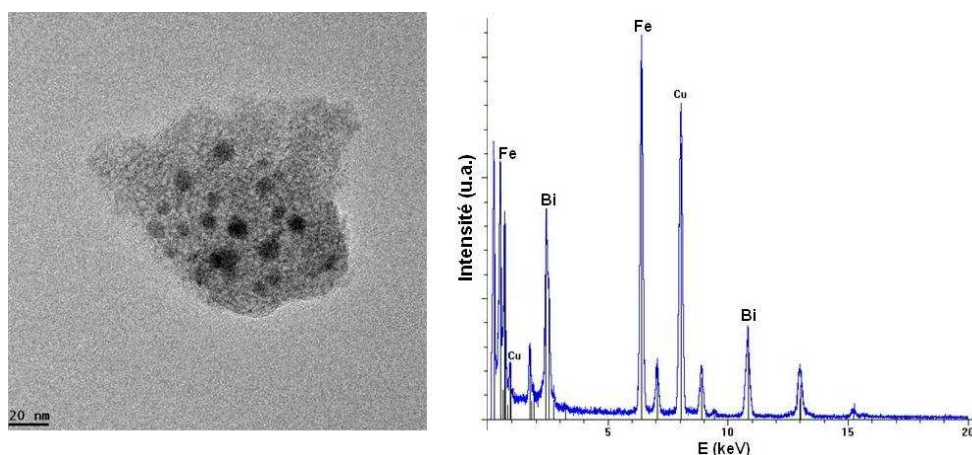


Figure 3-15 : Cliché MET et analyse EDX réalisée sur l'ensemble de l'amas

Les mesures WAXS sont semblables à celles réalisées sur l'échantillon **3-1**, avec une nette prédominance de la diffraction du bismuth attribuable à une phase rhomboédrique et les signes de la présence de fer- $\alpha$  notamment par la croissance du pic à  $20,2^\circ$  et par la présence du pic spécifique à  $35,6^\circ$  qui n'est pas observable dans le diffractogramme du bismuth pur. (fig. 3-16)

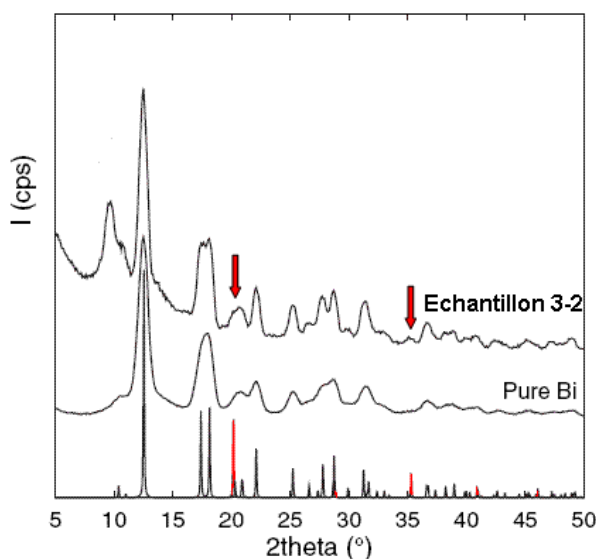


Figure 3-16 : Diffractogrammes WAXS de l'échantillon 3-2 (en haut), de nanoparticules de bismuth rhomboédrique et les pics tabulés du bismuth rhomboédrique et du Fe- $\alpha$  (respectivement en noir et rouge)

L'échantillon fraîchement préparé a pu être mesuré lors d'une campagne EXAFS. La mesure d'absorption au seuil K du fer donne une transformée de Fourier non corrigée (fig. 3-17 à gauche) ne présentant aucun signe d'oxydation et confirme la présence d'une phase fer- $\alpha$  bien ordonnée dans l'échantillon. Au seuil  $L_3$  du bismuth, la structure locale est identique à celle du bismuth dans le système rhomboédrique.

Cette fois-ci, les données structurales apportées globalement et localement par le WAXS et l'EXAFS concordent. Toutefois, si elles permettent d'exclure la présence résiduelle d'espèces moléculaires, elles ne montrent pas d'interaction entre le fer et le bismuth ce qui confirmerait la formation majoritaire de nanoparticules monométalliques largement observées en microscopie. Ceci est également confirmé par l'évolution de la structure du fer après quelques heures d'exposition de l'échantillon à l'air, (fig. 3-18) la transformée de Fourier de l'échantillon 3-2 présente alors une disparition du profil fer- $\alpha$ , une diminution du pic métallique et une augmentation de la contribution à petite distance, confirmant l'oxydation des nanoparticules de fer. Au seuil du bismuth, une contribution à courte distance augmente et le pic métallique (0,31 nm non corrigé) décroît indiquant l'oxydation du bismuth, le spectre conserve toutefois un fort caractère rhomboédrique.

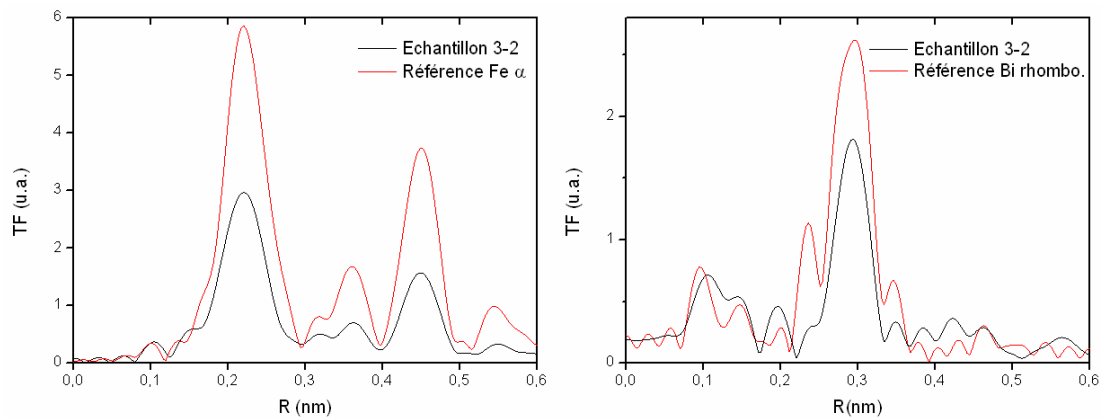


Figure 3-17 : Transformées de Fourier du signal EXAFS non corrigées de l'échantillon 3-2 au seuil du fer et du bismuth (respectivement à gauche et à droite)

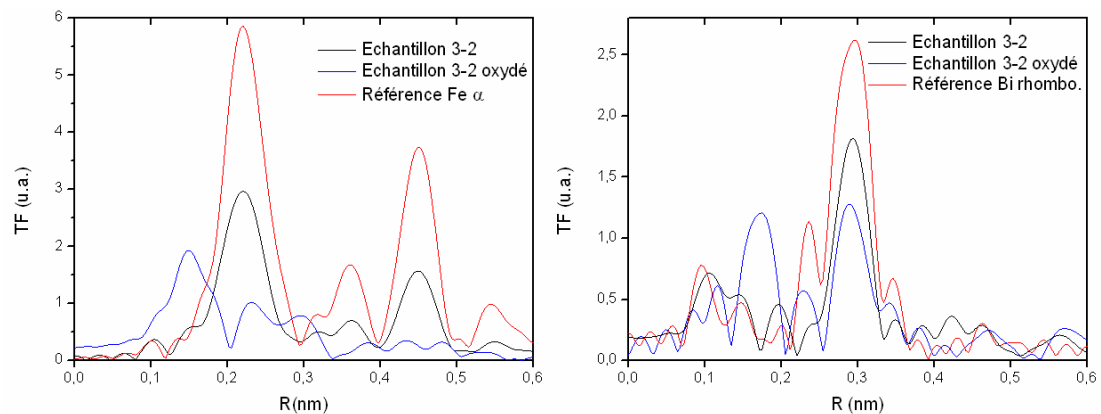


Figure 3-18 : Transformée de Fourier non corrigée du signal EXAFS de l'échantillon 3-2 mesuré au seuil K du fer et au seuil  $L_3$  du bismuth avant et après oxydation (respectivement à gauche et à droite).

Le cycle d'aimantation de l'échantillon **3-2** a été mesuré à 2 K entre  $\pm 5$  T en utilisant un magnétomètre SQUID. L'échantillon présente un cycle saturé et une aimantation de  $189 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ . Le champ coercitif est là encore très faible.

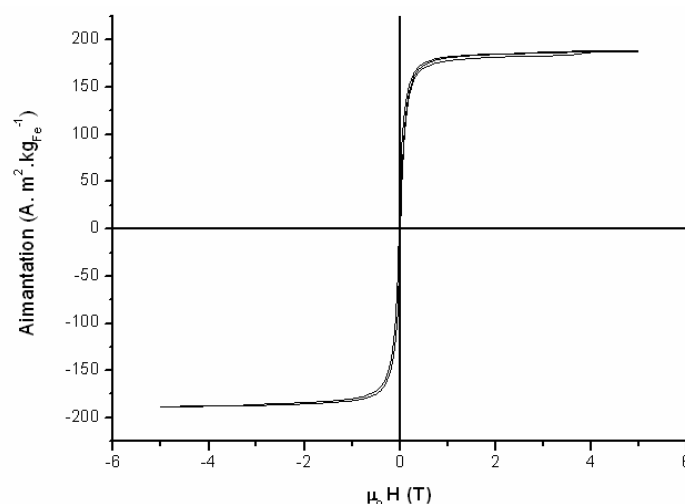


Figure 3-19 : Cycle d'hystérésis de l'échantillon 3-2 enregistré à 2 K entre -5 et +5 T

Comme nous l'avons évoqué précédemment dans les paragraphes concernant la réactivité de  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  (cf. § 2-5-3 et 3-1-2 de ce chapitre), la présence de HDA dans le milieu réactionnel modifie la cinétique de réaction du précurseur de bismuth.<sup>33</sup> Ainsi, au palier de température à 110 °C,  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  se décompose et l'excès éventuel de  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  est réduit sous pression d' $\text{H}_2$ .

En conclusion, bien que ce système de ligand a permis pour la première fois d'obtenir des agglomérats bimétalliques, globalement l'échantillon reste très hétérogène avec la présence de nanoparticules monométalliques de fer et de bismuth, l'utilisation de HDA n'est donc pas idéale pour obtenir des nanoobjets bimétalliques contrôlés en taille et en forme.

### 3-5-Synthèse en présence d'excès d'HMDS

#### 3-5-1-Echantillon 3-3

Après avoir synthétisé l'échantillon 3-2 en présence d'HDA, la présence d'HMDS en large excès va nous permettre d'une part de potentiellement mieux stabiliser les nanoobjets formés et d'autre part de mieux séparer les étapes de décomposition des deux précurseurs car l'excès d'HMDS n'influence pas la réduction de  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ . D'après les résultats du chapitre 2 et du chapitre 3 (§ 3-1-2),  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  devrait donc se décomposer avant  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ . L'échantillon 3-3 a été synthétisé selon le même profil de température que précédemment (fig. 3-13) mais en ajoutant 10 équivalents d'HMDS au milieu réactionnel. En fin de réaction,

on peut observer un précipité noir au fond de la bouteille Fischer Porter et un surnageant transparent et limpide. L'analyse du surnageant par RMN  $^1\text{H}$  prouve que le précurseur de bismuth a bien réagi.

Cette fois, les conditions opératoires procurent un meilleur contrôle de la morphologie. Les particules sont mieux définies, mais deux sortes d'objets peuvent être observées avec des tailles bien plus grandes que pour l'échantillon 3-2. La majorité des particules sont sphériques et présentent un diamètre moyen de 150 nm (fig. 3-20 type 1). Comme on peut l'observer dans l'agrandissement, ces objets sont plus probablement des agrégats de petites nanoparticules entre 2 et 3 nm. Les objets les plus gros, entre 300 et 800 nm, sont facettés et présentent les motifs de diffraction typiques du bismuth (fig. 3-20 type 2).

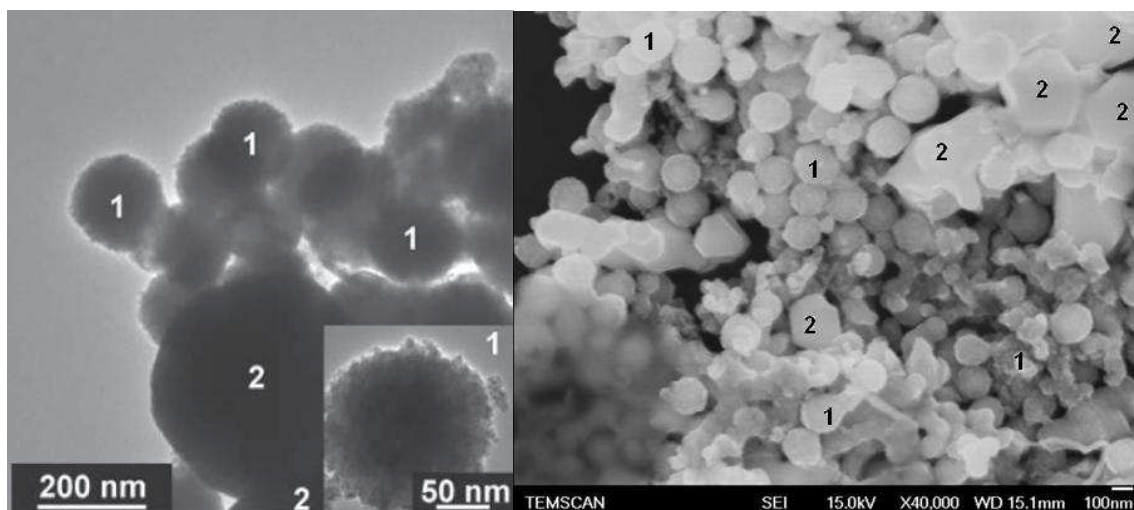


Figure 3-20 : Cliché MET et MEB de l'échantillon 3-3. Deux types d'objets sont observés.

L'épaisseur des objets obtenus ne permet pas d'étudier la structure par microscopie haute résolution, d'autres techniques de spectroscopie et de MET ont donc été associées pour caractériser les objets (type 1). Ainsi l'analyse EDX sur de nombreux objets sphériques isolés indique clairement la présence de fer et de bismuth dans un proche environnement (fig. 3-21). La composition en fer estimée par EDX est d'approximativement 80 %. La composition finale de ces objets est différente du ratio de précurseurs fer-bismuth introduit au départ (i.e. 1/1) et se corrèle à la formation de gros cristallites de bismuth (type 2). L'agencement des deux métaux a pu être établi au sein des objets de type 1 par cartographie élémentaire. Dans la figure ci-dessous (fig. 3-22), le fer et le bismuth sont représentés respectivement en bleu et en vert. De façon intéressante et dans tous les objets (type 1) analysés, le bismuth semble localisé préférentiellement au centre de la sphère. Cette architecture est inattendue si l'on considère

les conditions opératoires établissant une large différenciation cinétique entre la décomposition de  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  dans les premières étapes et celle de  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  grandement ralentie par la présence d'un large excès de ligands dans le milieu réactionnel.

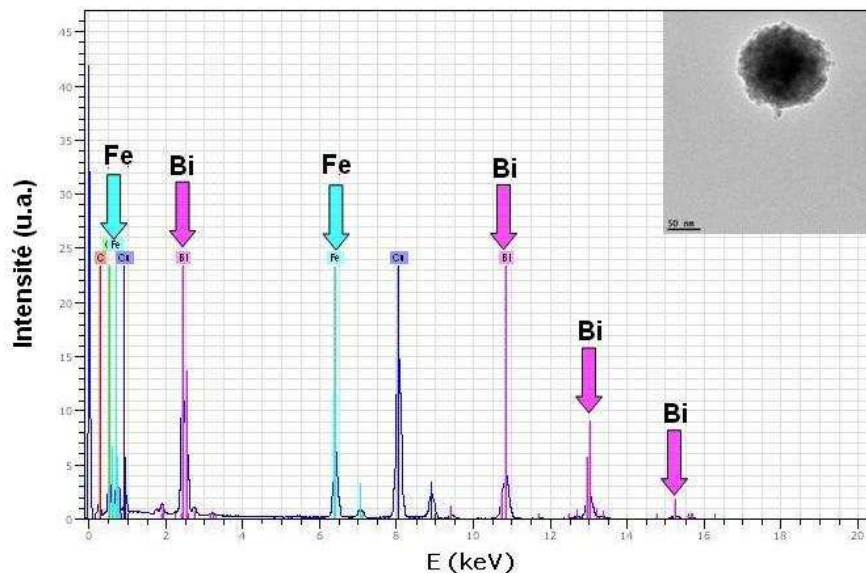


Figure 3-21 : Spectre EDX d'un cluster isolé bimétallique

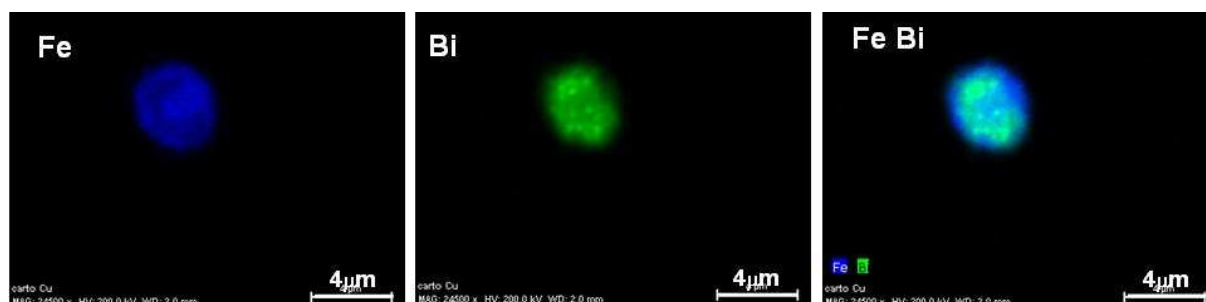


Figure 3-22 : Cartographie élémentaire d'un cluster isolé

La caractérisation structurale établie par WAXS donne des résultats analogues à celle de l'échantillon **3-2**, avec une grosse contribution du bismuth rhomboédrique et la présence cette fois plus visible des pics de diffraction du fer- $\alpha$ , notamment le pic spécifique à  $35,6^\circ$  qui n'est écranté par aucun pic de bismuth.

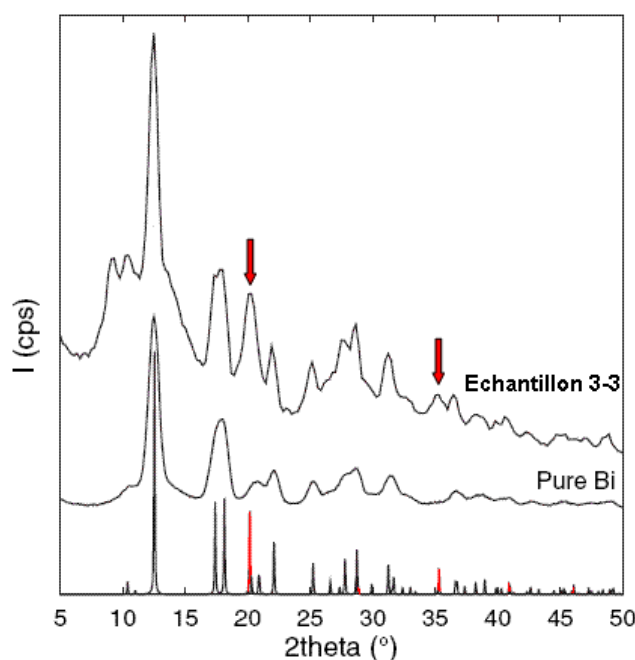


Figure 3-23 : Diffractogrammes WAXS de l'**échantillon 3-3** (en haut), de nanoparticules de bismuth rhomboédrique (en bas) et les pics tabulés du bismuth rhomboédrique et de Fe- $\alpha$  (respectivement en noir et rouge)

La caractérisation par EXAFS apporte la confirmation de la présence caractéristique du fer- $\alpha$  et du bismuth rhomboédrique. Mais à la différence de l'**échantillon 3-2**, l'évolution du fer après exposition à l'air est complètement différente. En effet, là où l'**échantillon 3-2** s'oxydait brutalement après quelques heures d'exposition à l'air, l'**échantillon 3-3** présente une remarquable résistance à l'oxydation au cours du temps : même après 3 mois d'exposition à l'air l'échantillon conserve un fort caractère fer- $\alpha$ , malgré une baisse d'amplitude et aucune contribution d'oxyde n'est détectée.

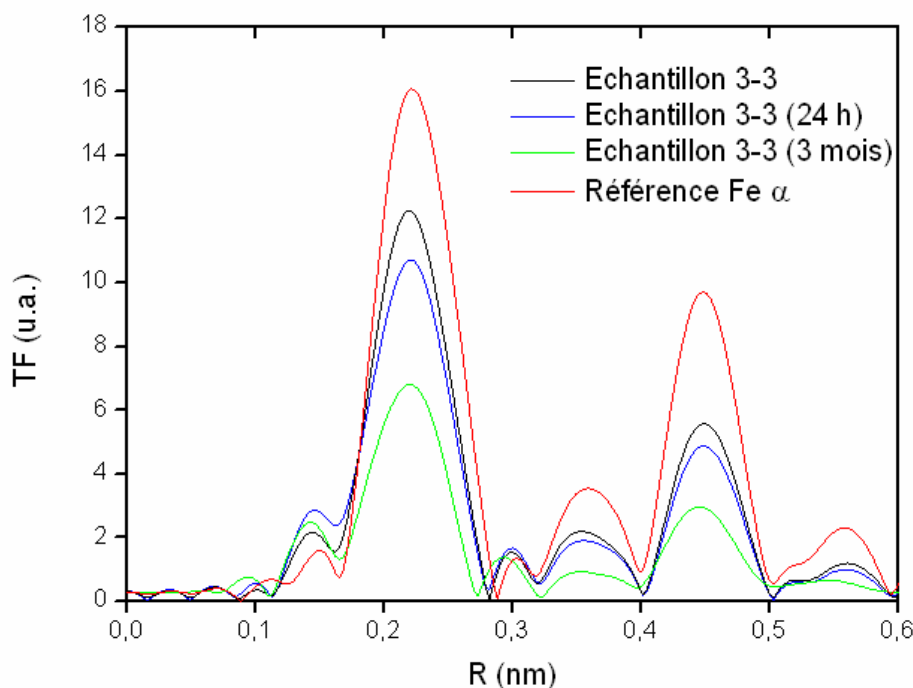


Figure 3-24 : Transformées de Fourier non corrigées du signal EXAFS de l'échantillon 3-3 mesuré au seuil du fer après synthèse (noire), après 24h d'exposition à l'air (bleue) et après 3 mois (verte)

Le cycle d'aimantation a été mesuré à 2 K avec un magnétomètre SQUID (fig. 3-25) et la valeur d'aimantation obtenue,  $153 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ , est plus faible que celles présentées par les échantillons 3-1 et 3-2. L'exposition de l'échantillon SQUID pendant 5 jours à l'air montre une baisse d'aimantation de seulement 3 % (soit  $148 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ ) qui tend à confirmer une évolution lente des hybrides bimétalliques comme observé par l'étude des spectres EXAFS. Comme, l'étude XAS ne donne pas de signe tangible d'oxydation du fer même après 3 mois d'exposition à l'air (i.e. pas d'apparition de pic à courte distance, motif fer  $\alpha$  préservé), il est difficile de savoir si la faible valeur de l'aimantation et son évolution sont dues à un problème lié à l'analyse élémentaire, si l'échantillon 3-3 a réellement subi une oxydation au cours de la synthèse ou si ce phénomène est lié à la présence de bore (cf. chapitre 2) ou de bismuth au voisinage du fer. L'évolution lente de l'oxydation observée pour l'échantillon 3-3 n'est pas sans rappeler celles rapportées pour les couches minces amorphes FeBi présentées au paragraphe 2-2.



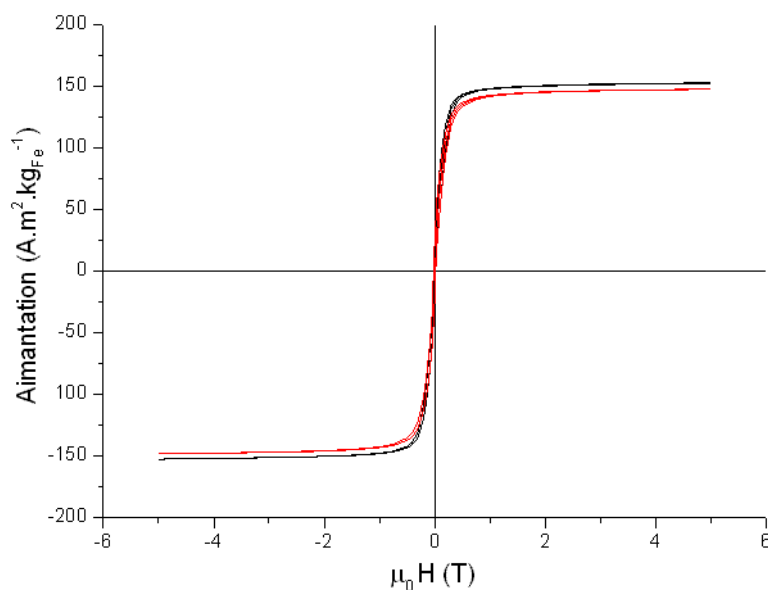


Figure 3-25 : Cycle d'hystérésis de l'échantillon 3-3 enregistré à 2 K entre  $\pm 5$  T, après synthèse et après 5 jours d'exposition à l'air (en rouge)

En dépit des conditions de synthèse et des éléments mis en jeu qui nous orientaient tant d'un point de vue cinétique que thermodynamique vers l'obtention d'objets enrichis en fer au cœur, nous avons finalement obtenu des matériaux hybrides fer-bismuth avec un ordre chimique inversé. Ces objets sphériques semblent formés d'agrégats de nanoparticules de fer autour d'un domaine où le bismuth prédomine. Les conditions de synthèse en terme de ratio de précurseurs de départ ne semblent pas appropriées étant donné la formation de larges cristallites de bismuth rhomboédrique. Cette observation semble être corroborée par les travaux de Forester et al. (1982) dont les couches minces amorphes FeBi sont stables dans des compositions d'alliages  $Fe_{x-1}Bi_x$  comprises entre  $0,1 < x < 0,3$  et qui au delà présentent des phases de fer et de bismuth cristallisées, ce qui suggère la ségrégation des domaines.<sup>7</sup>

La présence d'un amorphe FeBi ne peut pas pour l'instant être écartée. En effet, même si l'EXAFS est un outil idéal pour la caractérisation de structure amorphe, il ne faut pas perdre de vue que l'analyse est effectuée sur l'ensemble de l'échantillon donc sur les deux types d'objets au sein de l'échantillon 3-3 (agrégats bimétalliques et cristallites de bismuth pur). Ainsi, l'absence d'informations concernant une possible interaction entre les deux éléments n'est peut-être due qu'à un effet statistique. Au seuil du bismuth, il est probable que la contribution rhomboédrique ne soit finalement due qu'à la présence des gros cristallites de bismuth bien cristallisés, occultant ainsi une possible contribution d'un environnement amorphe FeBi. Une autre hypothèse serait que la formation des objets de type 1 ne soit due

qu'à un phénomène d'agrégation de nanoparticules de fer et de bismuth qui n'interagiraient entre elles qu'au travers de quelques plans de leurs interfaces.

En conclusion, malgré la prédominance du fer en coquille, ce système présente une propriété de résistance à l'oxydation tout à fait efficace et inattendue pour une telle architecture, en effet des particules de fer- $\alpha$  de taille similaire s'oxydent instantanément dans ces conditions.

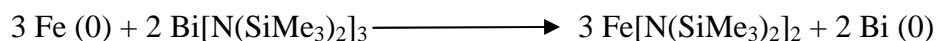
L'utilisation de techniques complémentaires à la fois globales et locales ne permet pas dans notre cas de caractériser complètement le système. La technique spécifique au fer qu'est la spectrométrie Mössbauer aurait pu nous renseigner sur l'environnement du fer. Malheureusement, la forte quantité de bismuth, semi-métal lourd très absorbant, au sein de l'échantillon agit comme un écran. L'obtention d'un nanomatériau hybride mieux défini est nécessaire pour aller plus loin dans la caractérisation et donc la compréhension du système.

Concernant l'aspect synthèse, de multiples questions restent en suspens. Notamment, comment le précurseur de bismuth dont la réactivité faible en présence d'un excès d'HMDS a-t-il pu se réduire aussi vite ? De plus, si  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  est si réactif vis-à-vis de  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  comment expliquer l'architecture complètement inversée dans laquelle le fer semble croître ou s'agréger sur des domaines de bismuth ?

Toutefois, cette inversion de structure n'est pas sans rappeler le système cœur-coquille  $\text{Ag@Co}$  décrit par Sobal et al. et synthétisé par la décomposition thermique de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  combinée à la réaction de transmétallation avec  $\text{AgClO}_4$ .<sup>37</sup> C'est la possibilité d'une réaction de transmétallation entre les germes de fer préformés et le précurseur de bismuth que nous avons envisagée et étudiée.

### 3-5-2-Etude de transmétallation, échantillon 3-4

En vue de comprendre l'ordre chimique inversé au sein de l'échantillon **3-3**, la réactivité des germes de fer en présence de précurseur  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  a été investiguée de façon expérimentale. Dans l'hypothèse où le processus de transmétallation est stoechiométrique l'équation probable de la réaction serait la suivante :



Ainsi, l'**échantillon 3-4** a été synthétisé en deux étapes successives sans agitation magnétique. La première, consiste à synthétiser des nanoparticules de fer par réduction de  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  dans l'anisole sous 3 bars d' $\text{H}_2$  en bouteille Fischer-Porter (cf. **échantillon 2-8**). Après avoir purgé le réacteur de tout le dihydrogène résiduel, une quantité stoechiométrique (pour la réaction de transméallation envisagée) de  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  est ajoutée à la solution colloïdale noire. Le mélange de nanoparticules de fer et de précurseur de bismuth sous atmosphère d'argon est chauffé à 150 °C. Le lendemain, un précipité est observé. Le surnageant est évaporé à sec, le résidu obtenu est caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  et contient encore du précurseur de bismuth. Le solide magnétique est lavé deux fois avec de l'anisole anhydre (10 mL en tout) pour éliminer le précurseur en excès et les sous-produits organiques puis séché sous vide en boîte à gants.

Les deux étapes ont été caractérisées par MET. Sans surprise, les nanoparticules de fer synthétisées dans la première étape sont de petites tailles et sont semblables à l'**échantillon 2-8** (fig. 3-26 à gauche). Par contre l'**échantillon 3-4** issu de la réaction entre les germes de fer et le précurseur de bismuth présente des nanoparticules nettement plus grosses avec des tailles comprises entre 25 et 50 nm (fig. 3-26 à droite). Ces dernières sont parfois isolées ou entourées de petites particules agglomérées (2-3 nm).

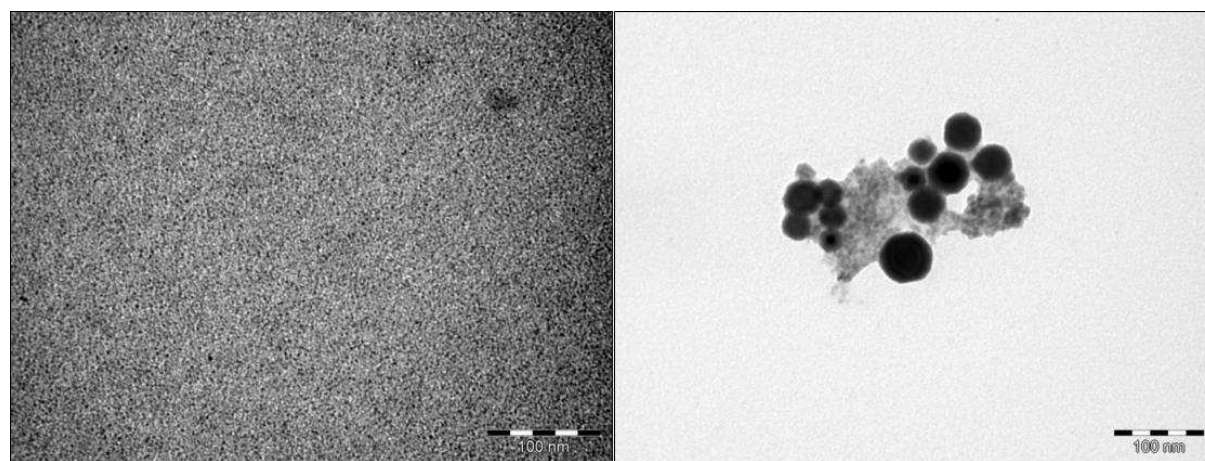


Figure 3-26 : Cliché MET des nanoparticules de fer préformées (à gauche) et de l'**échantillon 3-4** (à droite)

L'analyse EDX réalisée sur plusieurs nanoparticules isolées (fig. 3-27 à droite) de l'**échantillon 3-4**, indique la présence de fer et de bismuth au sein de l'objet. La quantification approximative par EDX effectuée sur l'une d'entre elles montre une

prédominance du bismuth avec un ratio relatif en Fe de 11 % at. et en Bi de 89 % at. (fig. 3-27 à gauche)

Une cartographie élémentaire a été réalisée sur cette même particule isolée pour déterminer l'ordre chimique. Cette technique d'analyse donne des informations claires sur l'existence d'une variation de composition entre le coeur et la coquille : le cœur étant essentiellement composé de bismuth et recouvert d'une phase où le fer prédomine tout comme pour l'échantillon 3-3. Il n'est pas évident de conclure quant à la présence éventuelle de fer à l'intérieur. (fig. 3-28)

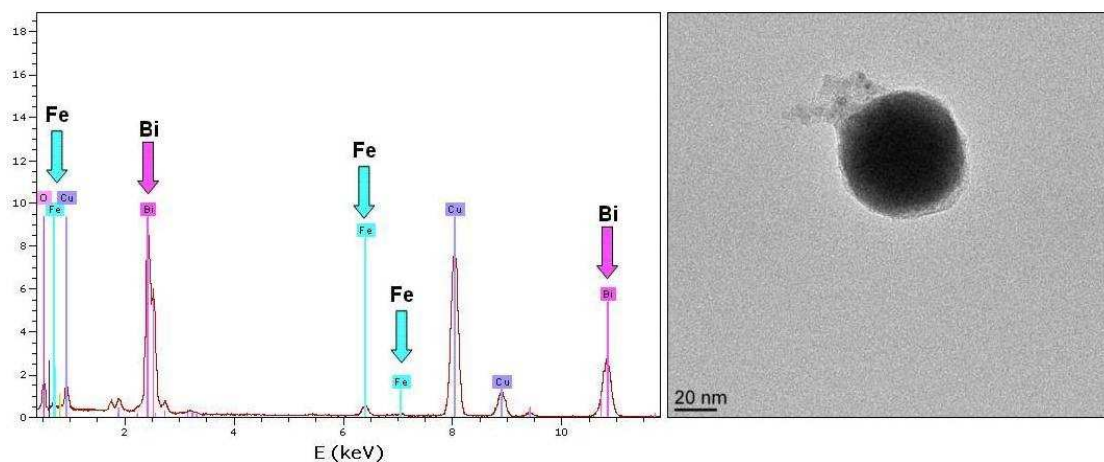


Figure 3-27 : Analyse EDX et cliché MET du type de particule analysée

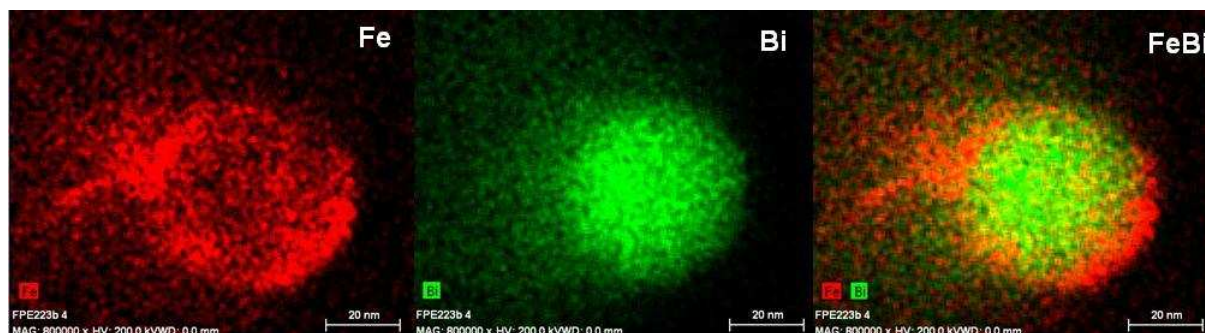


Figure 3-28 : Cartographie élémentaire d'une particule isolée

Pour rappel,  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  est photosensible mais est très stable thermiquement et ne se décompose en l'absence d' $\text{H}_2$  qu'à partir de 220 °C. La décomposition à 150 °C d'une partie du précurseur de bismuth est donc clairement due à la présence des nanoparticules de fer métallique et suggère fortement une réaction de transmétallation.

En vue de réaliser des mesures XPS sur l'échantillon **3-4**, une attention toute particulière a été apportée au lavage des particules après synthèse et à leur conservation (congélateur, et à l'abri de la lumière), ceci afin d'éliminer la totalité du précurseur de bismuth en excès, pour éviter qu'il ne se décompose photochimiquement pour former du bismuth (0). En revanche, le nombre d'étapes de lavage entraîne nécessairement un risque d'oxydation. Les mesures XPS réalisées sur l'échantillon **3-4** (fig. 3-29) ont permis de mettre en évidence la présence majoritaire de Bi (0) et ainsi de confirmer le processus de transmétallation par lequel les nanoparticules de Fe (0) s'oxydent en présence du précurseur de bismuth pour former du bismuth métallique. Ainsi on peut observer le doublet Bi-4f<sub>7/2-5/2</sub> à 157,0 eV et 162,2 eV caractéristiques du bismuth métallique. Les contributions à 159,0 eV et 164,3 eV sont quant à elles révélatrices d'une oxydation partielle de l'échantillon. Le spectre du fer contient une importante proportion de fer dans un état oxydé mais également une contribution des doublets Fe-2p<sub>3/2-1/2</sub> à 707,1 eV et 720,3 eV caractéristique du fer métallique. Le précurseur de bismuth n'ayant pas complètement réagi (cf. étude RMN), il n'est pas aberrant de détecter une contribution de fer (0).

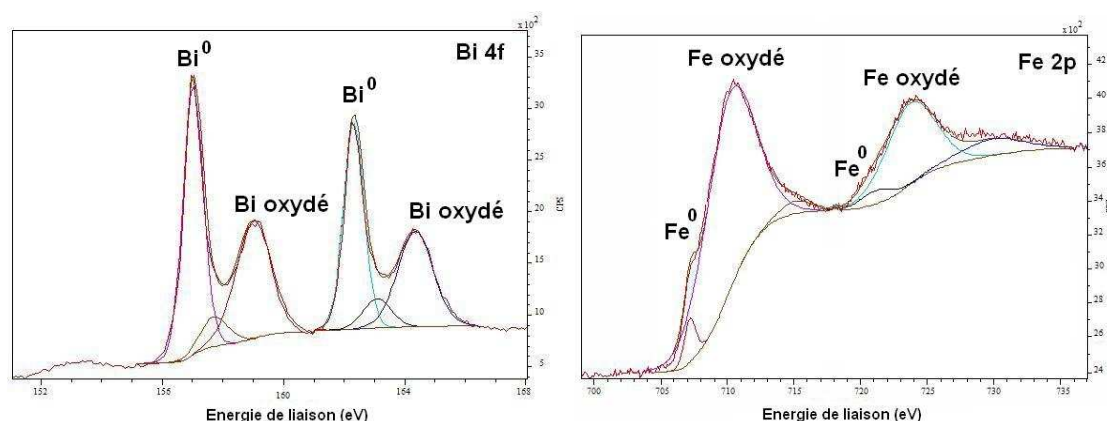


Figure 3-29 : Spectres XPS de l'échantillon **3-4** dans les régions Bi-4f et Fe-2p

En WAXS (fig. 3-30), dans l'espace réciproque, la diffraction ne présente qu'un large motif amorphe avec un pic de bismuth très large en accord avec la présence de petits clusters de bismuth. L'absence de pic de diffraction du fer à 20,2° est également une information en soit : le fer est donc soit à l'état moléculaire, soit sous forme de nanoparticules amorphes. Dans l'espace réel, l'échantillon présente un pic très fort à 0,165 nm qui ne peut provenir que de liaisons entre éléments légers comme on en trouve dans les composés organiques (*i.e.* l'HMDS), un pic à 0,3 nm attribuable à une distance Bi-Bi, en accord avec la présence de

clusters de bismuth. Entre ces deux pics la distance pointant à 0,27 nm est trop grande pour être une distance Fe-Fe.

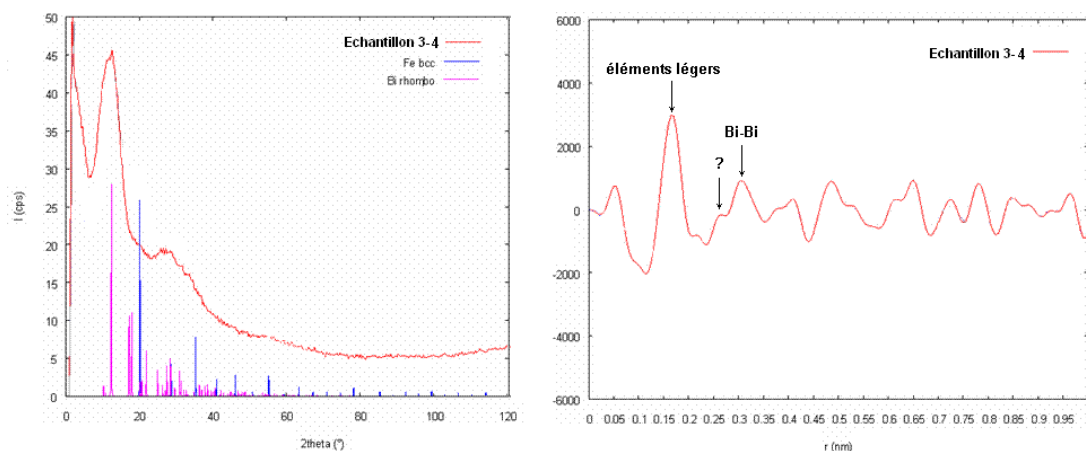


Figure 3-30 : Diffractogrammes WAXS de l'échantillon 3-4 et les pics tabulés du bismuth rhomboédrique et de Fe- $\alpha$  (à gauche), fonctions de distribution radiales de l'échantillon 3-4 (à droite)

La caractérisation apportée par l'EXAFS ne permet pas de déterminer la structure exacte des phases formées mais permet de préciser l'environnement du fer et du bismuth (fig. 3-33). Ainsi, au seuil du fer le pic métallique est décalé vers les plus courtes distances par rapport à la distance Fe-Fe du fer- $\alpha$  de référence, de plus la transformée de Fourier présente une contribution à plus courte distance suggérant une interaction du fer avec des éléments plus légers.

Au seuil du bismuth, l'échantillon 3-4 présente une contribution à longue distance relative à un environnement de bismuth tel qu'on peut le trouver dans la référence de bismuth rhomboédrique (0,31 nm non corrigée). En considérant l'intensité relative des pics dans la référence et l'échantillon 3-4 (respectivement rouge et noir), la TF de l'échantillon 3-4 présente une contribution significative et inconnue à plus courte distance (0,22 nm non corrigée). Celle-ci, relative à du bismuth proche d'un autre élément rétrodiffuseur plus léger, pourrait être compatible avec la distance à 0,27 nm observée en WAXS.

Nous avons vérifié que la contribution à 0,22 nm ne provenait pas de liaisons Bi-N du précurseur de bismuth n'ayant pas réagi. De façon intéressante, cette contribution diminue après exposition à l'air (spectre en bleu) alors que la distance Bi-Bi n'est pas affectée, cela suggère la proximité du bismuth avec un élément sensible à l'oxydation : pour la première fois une liaison Bi-Fe peut être envisagée.

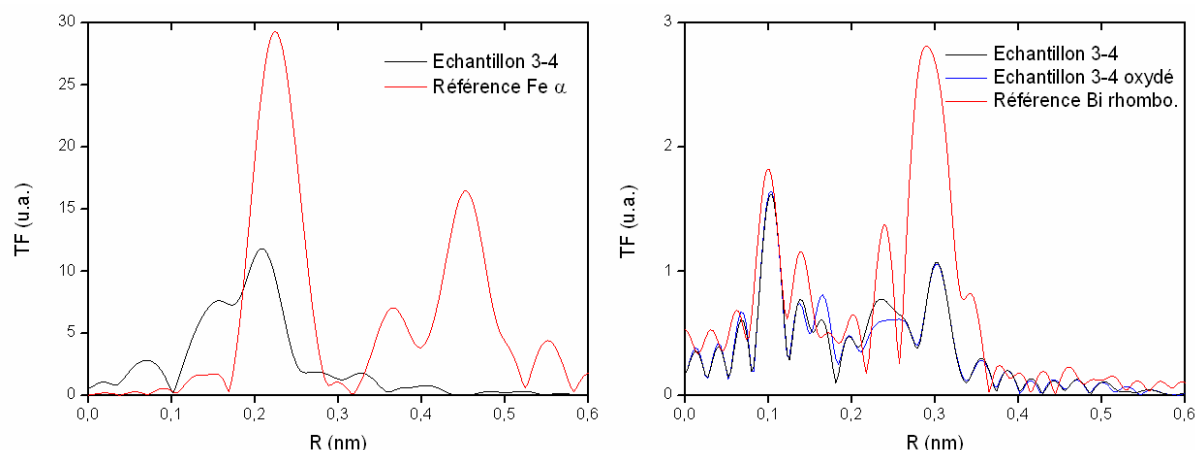


Figure 3-33 : Transformées de Fourier non corrigées du signal EXAFS de l'échantillon 3-4 mesuré au seuil K du fer (à gauche), et  $L_3$  du bismuth (à droite)

Pour conclure, le processus de transmétallation mis en évidence par la synthèse de l'échantillon 3-4 nous renseigne sur la réactivité de  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  en présence des premiers germes de fer et permet d'envisager une explication à l'ordre chimique au sein des particules de l'échantillon 3-3. Sachant que la réaction n'est pas complète (présence de  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  en fin de réaction), il est possible que les germes de fer n'ayant pas réagi se déposent simplement à la surface des particules comme nous l'avons observé par cartographie élémentaire.

On peut même envisager que ces germes de fer participent également à la stabilisation des objets finaux. En effet, la température de fusion du bismuth est basse pour le massif (271 °C) et diminue à l'échelle du nanomètre, comme l'ont montré les travaux de Kellermann et al. : des nanoparticules de bismuth d'un diamètre inférieur à 3 nm présentent une température de fusion inférieure à 150 °C.<sup>38</sup> Il est possible que dans les premières étapes de la réaction, des petits domaines de bismuth liquide se trouvent dispersés dans le milieu réactionnel chauffé à 150 °C, les germes de fer se déposent alors à l'interface anisole/bismuth<sub>liquide</sub> et contribuent ainsi à la stabilisation des nanoobjets en limitant leur coalescence, un peu à la manière d'une émulsion de Pickering dans lesquels des particules solides s'autoassemblent à l'interface liquide/liquide d'une émulsion et contribuent à sa stabilisation.<sup>39, 40, 41</sup>

Pour la première fois, les analyses structurales, notamment l'EXAFS au seuil du bismuth, suggèrent l'existence d'une liaison Bi-Fe.



### 3-5-3-Echantillon 3-5

Afin d'obtenir des nanoparticules hybrides BiFe mieux définies et d'éviter la nucléation et croissance de gros cristallites de bismuth, la synthèse de l'**échantillon 3-5** est réalisée en mettant en jeu une quantité moindre de bismuth comprise entre  $0,1 < x < 0,3$  pour une composition  $\text{Fe}_{1-x}\text{Bi}_x$ . Les conditions opératoires sont les mêmes que pour l'**échantillon 3-3** et après réaction selon les paliers de température décrits précédemment, un solide magnétique noir précipite au fond du réacteur. Le surnageant est retiré en boîte à gants et les particules sont lavées avec de l'anisole anhydre.

Contrairement à l'**échantillon 3-3**, les observations par diverses techniques de microscopie ne présentent qu'un seul type de particules : des nanosphères d'un diamètre moyen de 150 nm ( $\pm 30$  nm). Le MEB montre que les particules sont constituées, du moins à leur surface, de petites nanoparticules agglomérées de 2 à 3 nm de diamètre.

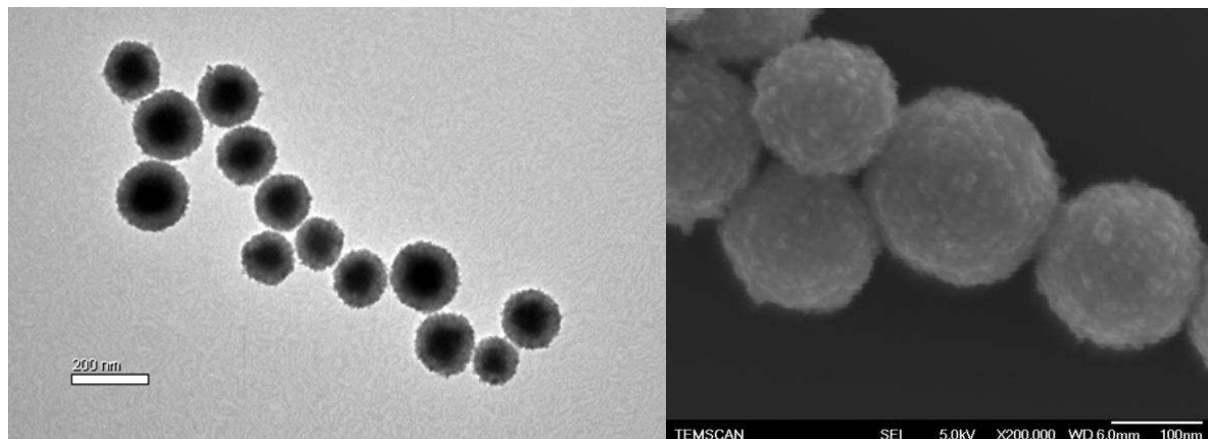


Figure 3-34 : Clichés MET et MEB de l'**échantillon 3-5** avec une échelle respective de 200 et 100 nm

A noter que le contraste observable par MET sur des particules de cette taille n'est pas directement imputable à leur composition chimique car c'est aussi le contraste attendu pour des objets sphériques dont les régions les plus épaisses sont aussi les plus absorbantes pour le faisceau d'électrons incident. Pour déterminer de façon certaine la composition et l'ordre chimique au sein de ces particules la cartographie élémentaire est l'outil idéal sur des objets de cette taille. Dans la figure ci-dessous (fig. 3-35), et de la même façon que pour



l'échantillon **3-3**, on retrouve, au cœur des particules, un domaine riche en bismuth et en surface un domaine riche en fer. L'analyse quantitative de l'« hypermap » sur un ensemble de trois particules donne une composition approximative Fe/Bi de 0,84/0,16 qui est en accord avec les quantités de réactifs introduites au départ.

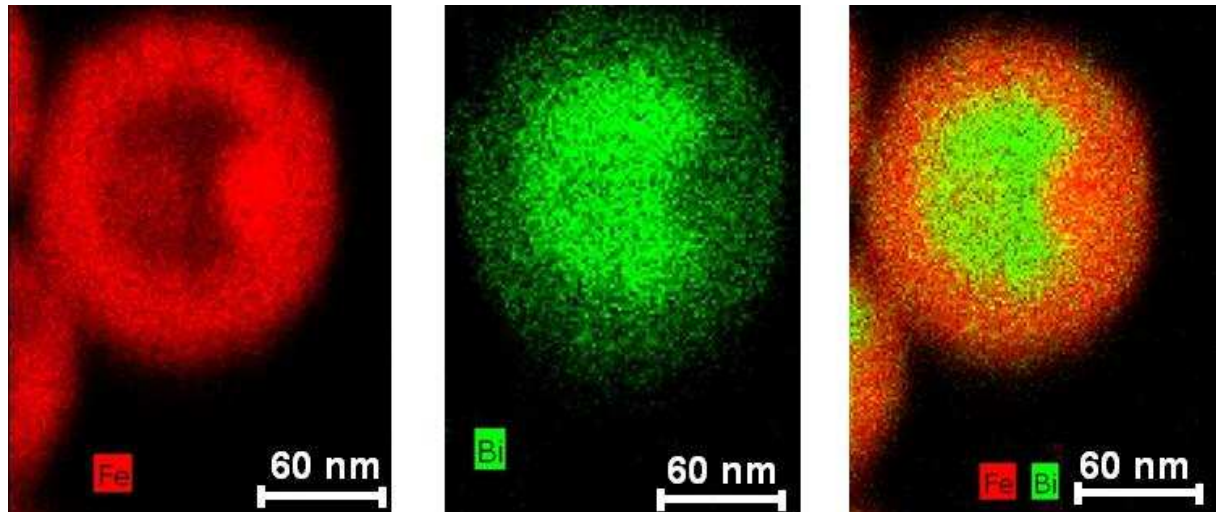


Figure 3-35 : Cartographie élémentaire de l'échantillon 3-5

Le gradient de composition, de la surface jusqu'au cœur, est plus clairement observé lorsque l'on trace la composition atomique selon un profil traversant une nanosphère. Ces données sont obtenues de l'image ci-dessous après un processus de quantification. Ainsi, alors que les bords de la particule (à  $d = 18$  nm et 103 nm) sont constitués en grande majorité de fer et sont représentatives de la composition de la coquille, l'analyse au centre de la particule (entre 30 et 80 nm) est quant à lui représentatif des contributions du cœur de la particule ainsi que de deux épaisseurs de coquille. La composition de la coquille a pu être déterminée directement et est estimée à Fe/Bi = 0,94/0,06. Connaissant également la composition moyenne d'une particule, la composition du cœur a pu être obtenue à l'aide d'un simple modèle géométrique de particules sphériques composées d'atomes de fer et de bismuth de volumes différents. Le cœur, d'un volume 5 fois plus petit que la coquille, a donc une composition proche de Fe/Bi = 1/1 soit 50 % de bismuth tandis que la coquille ne contient que 6 % de bismuth. A ce stade, aucun élément ne permet de clairement identifier la distribution des atomes dans ces régions et en particulier la formation d'un alliage FeBi au cœur de la particule.

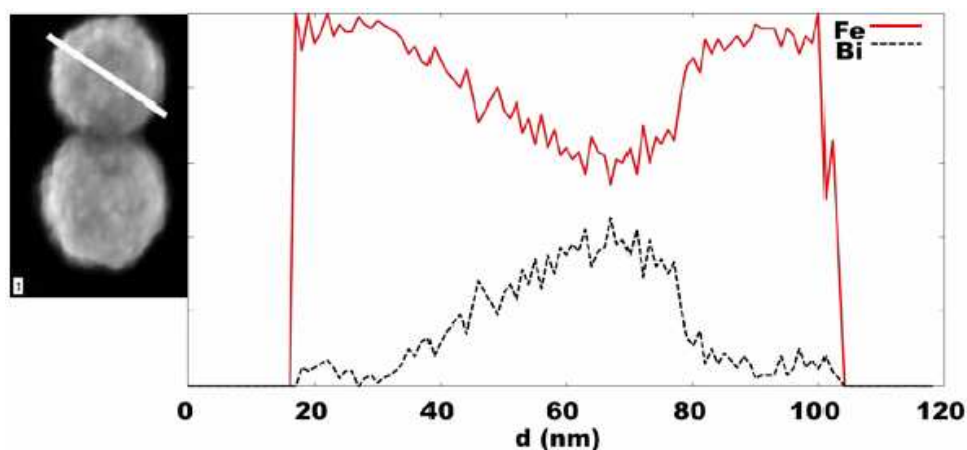


Figure 3-36 : Image STEM et quantification du fer et du bismuth au travers une particule selon le profil marqué par une ligne blanche

L'environnement proche du fer et du bismuth a été sondé par différentes techniques complémentaires afin de déterminer les caractéristiques des métaux au sein de l'objet.

Tout d'abord, l'analyse globale de l'échantillon **3-5** en XPS a pu confirmer l'aspect métallique des deux éléments Bi (0) et Fe (0). De plus, des liaisons B-Fe ont pu être détectées dans la région B-1s à 188,2 eV ce qui correspond à l'énergie enregistrée pour un alliage FeB de référence, et suggère l'inclusion de bore dans les particules de fer due à la décomposition de diisopropylaminoborane ( $i\text{PrNBH}_2$ ) comme lors de la formation de nanoparticules de fer (cf. chapitre 2).

Les transformées de Fourier non corrigées des fonctions EXAFS présentées ci dessous montrent, au seuil du fer, un motif similaire à celui de l'échantillon **3-4**. Il s'agit de fer métallique mais dont la structure diffère de celle du fer- $\alpha$  de la référence, en effet, le pic principal est large et décalé vers les courtes distances. Ces caractéristiques ne sont pas sans rappeler les TF EXAFS des structures polytétraédriques que nous avons pu observer pour les nanoparticules de fer synthétisées précédemment (cf. chapitre 2). Au seuil du bismuth, l'échantillon **3-5** présente le même mélange d'environnements pour les atomes de bismuth que celui observé dans l'échantillon **3-4**. La TF présente, en effet, le pic métallique Bi-Bi à longue distance ainsi que la contribution à moyenne distance qui est cette fois mieux définie (à 0,22 nm non corrigée).

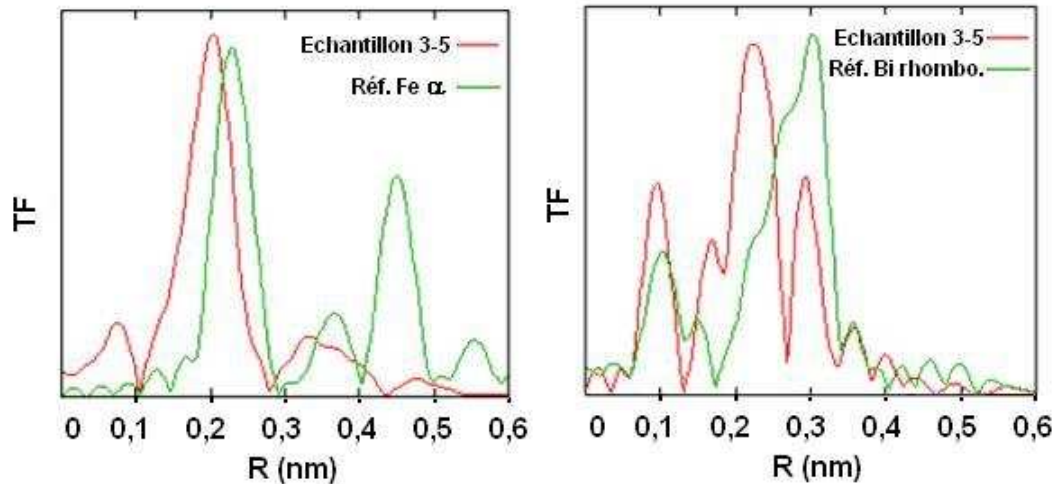


Figure 3-37 : Transformées de Fourier non corrigées au seuil K du fer et  $L_3$  du bismuth de l'échantillon 3-5 (respectivement à gauche et à droite). Pour faciliter la comparaison, les références ont été ajustées en utilisant un facteur 0,1 pour le fer et 0,8 pour le bismuth.

La quantité moindre de bismuth dans l'échantillon 3-5 permet l'étude de l'environnement du fer et de ses propriétés magnétiques par spectrométrie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$ . Le spectre Mössbauer enregistré à champ nul et à 77 K montre un sextuplet asymétrique magnétique composé de raies larges. L'élargissement des raies étant probablement dû à l'inhomogénéité de l'environnement chimique du fer dans l'échantillon. Plusieurs modèles d'ajustement ont été envisagés pour décrire les structures hyperfines en faisant l'hypothèse de la présence d'un ou deux environnements magnétiques avec des distributions de champs hyperfins et des raies de types Gaussienne ou Lorentzienne. Le meilleur accord a été obtenu en envisageant deux composantes magnétiques, l'utilisation de raies Gaussiennes et des largeurs de raies indépendantes. Les valeurs de champ hyperfin moyen et de déplacement isomérique sont estimées à 25,5 et 32,2 T pour 0,32 et 0,19  $\text{mm.s}^{-1}$  respectivement, tandis que les valeurs de déplacements quadripolaires restent proches de zéro (cf. tableau 3-39). Ces résultats sont en accord avec l'analyse XPS qui montrait l'occurrence de deux environnements de fer (Fe (0) et Fe-B).

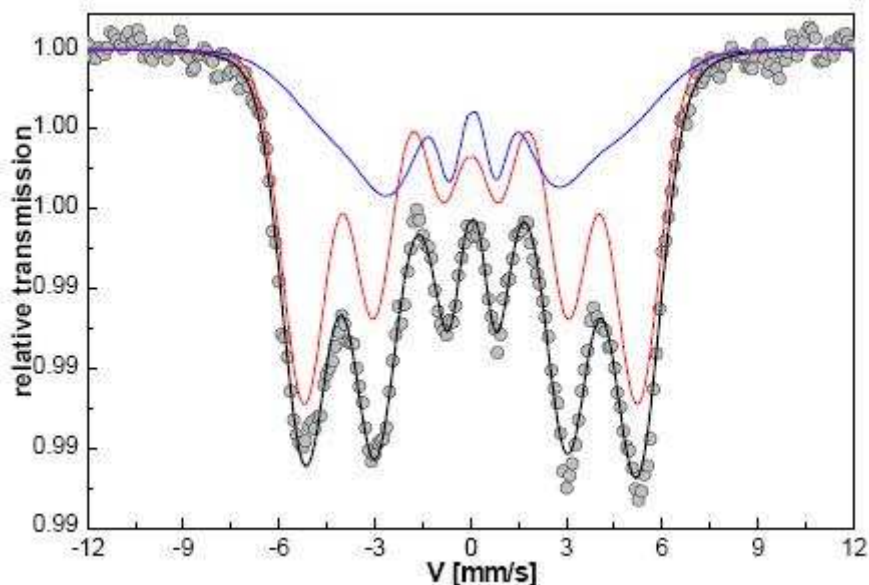


Figure 3-38 : Spectre Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  de l'échantillon 3-5 enregistré à 77 K sans champ magnétique externe (points et ajustement en noir), ajusté avec deux environnements et des raies Gaussienne de largeurs indépendantes (en rouge et bleu).

Ainsi, la distribution de champs hyperfins centrée autour de 25,5 T, élargie (en bleue), peut être attribuée à des atomes de fer entourés par des atomes de bore. En effet, l'étude par spectrométrie Mössbauer à 10 K de l'échantillon 2-4 de nanoparticules de fer présentant des inclusions de bore et synthétisées à partir de  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  et d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  présente également un déplacement isomérique à  $0,31 \text{ mm.s}^{-1}$  et une distribution de champs hyperfins proche de 27 T. En ce qui concerne la distribution de champs hyperfins centrée autour de 32,2 T (en rouge), elle peut être attribuée à une phase de fer pur, désordonnée (la valeur dans une phase de fer- $\alpha$  ordonnée est de 33,7 T).

Par conséquent, les structures hyperfines des nanosphères BiFe résultent des effets combinés de la présence de bore, du désordre chimique et structural des nanoobjets ainsi que des effets de surface et d'interface qui contribuent à modifier l'environnement du  $^{57}\text{Fe}$ .

Concernant l'inclusion de bore, les résultats Mössbauer, XPS ainsi que les études réalisées sur les nanoparticules de fer (cf. chapitre 2) sont cohérents avec sa présence dans un environnement proche du fer. Toutefois le manque de littérature concernant les alliages FeBi ne nous permet pas de conclure quant à la contribution du bismuth à l'élargissement des raies.

	$\langle \delta \rangle$ (mm.s <sup>-1</sup> ) ±0.01	$\langle 2\varepsilon \rangle$ (mm.s <sup>-1</sup> ) ±0.01	$\langle B_{hyp} \rangle$ (T) ±0.5	Aire (1)/(2) ±0.01
G / L	0.19 / 0.18	-0.02 / -0.00	32.2 / 33.0	67 / 57
G / L	0.32 / 0.23	-0.01 / 0.1	25.5 / 26.0	33 / 43

Tableau 3-39 : Comparaison des valeurs des paramètres hyperfins à 77 K (déplacement isomérique moyen et champ hyperfin moyen) des deux environnements selon deux procédures d'ajustement différentes impliquant des Gaussienne (G) ou des Lorentzienne (L). Avec  $\langle \delta \rangle$  le déplacement isomérique moyen,  $\langle 2\varepsilon \rangle$  le déplacement quadripolaire moyen et  $\langle B_{hyp} \rangle$  le champ hyperfin moyen.

Bien que l'ordre chimique au sein des nanosphères Bi@Fe expose une phase riche en fer pur au contact de l'environnement extérieur, l'échantillon présente de bonnes propriétés magnétiques ainsi qu'une bonne résistance à l'oxydation. Le cycle d'hystérésis a été enregistré à 2 K sur l'**échantillon 3-5** fraîchement synthétisé et après un jour d'exposition à l'air. Une forte aimantation supérieure au massif est observée. Celle-ci baisse de 14 % après un jour d'exposition à l'air (233,4 A.m<sup>2</sup>.kg<sub>Fe</sub><sup>-1</sup> et 200,9 A.m<sup>2</sup>.kg<sub>Fe</sub><sup>-1</sup> respectivement) (fig. 3-40 à gauche). Le spectre Mössbauer, réalisé à 77 K en champ nul, après 5 mois de conservation en boîte à gants, présente des raies plus étroites que l'échantillon mesuré après synthèse, cette caractéristique peut être attribuée à des réarrangements atomiques locaux (fig. 3-40 à droite). Le champ hyperfin est toujours aussi important ce qui est cohérent avec l'aimantation forte, résiduelle, mesurée par SQUID. Le phénomène de vieillissement ainsi que l'évolution des propriétés magnétiques en résultant a déjà été observé dans des couches minces de FeBi (protégées de l'oxydation) par Hsu et al. (cf. § 2-2).<sup>8</sup>

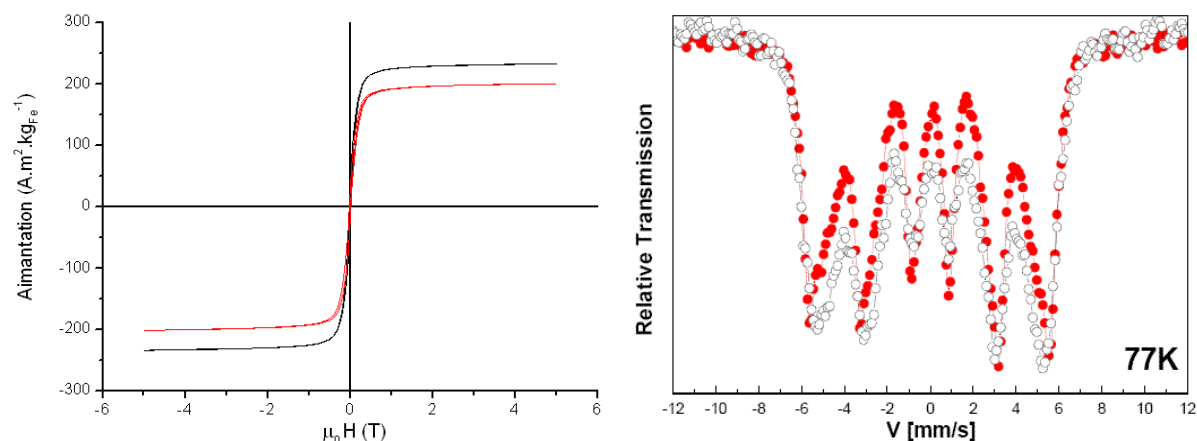


Figure 3-40 : A gauche : cycle d'hystérésis de l'échantillon 3-5 enregistré à 2 K entre  $\pm 5$  T, après synthèse et après 1 jour d'exposition à l'air (rouge). A droite : spectre Mössbauer du <sup>57</sup>Fe de l'échantillon 3-5 enregistré à 77 K sans champ magnétique externe, après synthèse (noir) et après 5 mois de conservation en boîte à gants (rouge)

Des mesures Mössbauer complémentaires ont été réalisées sur l'échantillon 3-5 après 5 mois, à 300 K (sans champ magnétique externe) et à 10 K (sous un champ magnétique externe de 8 T) pour obtenir des informations sur l'orientation des moments magnétiques du fer. Les mêmes paramètres d'ajustement ont été utilisés pour les mesures à 300 K, 77 K et 10 K. Les distributions de champs hyperfins correspondantes peuvent être comparées (fig. 3-41 à droite) : plus la température diminue et plus on observe un affinement des distributions des deux environnements. Les valeurs des déplacements isomériques sont cohérentes avec la présence de fer métallique (cf. tableau 3-42). Dans le spectre Mössbauer à 10 K sous champ, l'« angle de canting » faible est en accord avec un ordre ferromagnétique et avec les cycles d'hystérésis totalement saturés dès 5 T observés en SQUID.



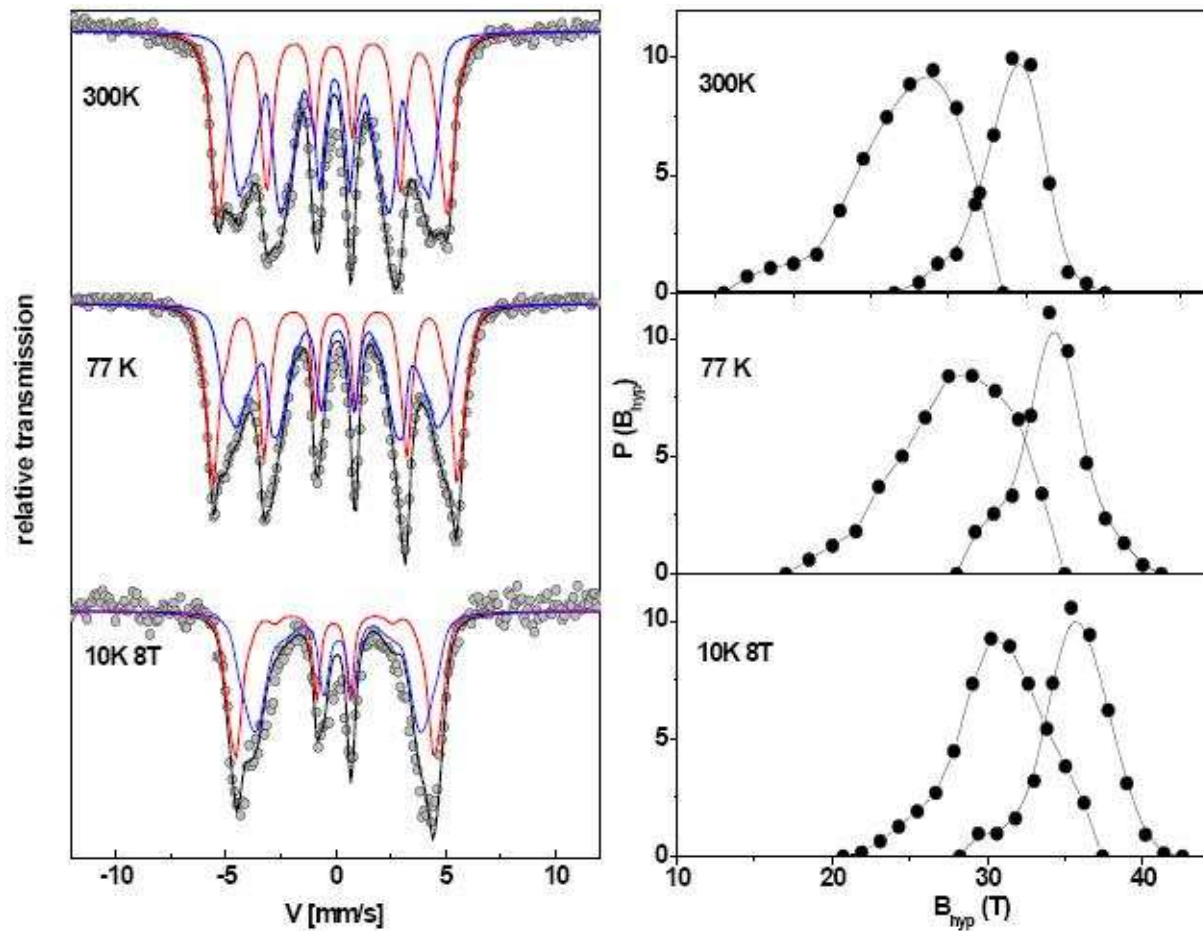


Figure 3-41 : A gauche : spectres Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  de l'échantillon 3-5, après 5 mois de conservation en boîte à gants, enregistrés à 300 K et 77 K sans champ magnétique externe et à 10 K sous champ magnétique externe de 8 T appliqué parallèlement au rayon- $\gamma$ . A droite : distribution des sextuplets magnétiques basés sur des raies Lorentziennes.

température (K)	$\langle\delta\rangle(\text{mm.s}^{-1})$ $\pm 0.01$	$\langle 2\varepsilon\rangle(\text{mm.s}^{-1})$ $\pm 0.01$	$\langle\Theta\rangle$ ( $^{\circ}\pm 10$ )	$\langle B_{\text{hyp}}\rangle(\text{T})$ $\pm 2$	surface (1)/(2) $\pm 0.02$
300 K	0.04	-0.03	-	32.0	0.41
	0.10	-0.04	-	25.0	0.59
77 K	0.13	-0.01	-	34.0	0.43
	0.22	-0.02	-	28.0	0.57
10 K	0.14	0.04	15	35.6	0.44
	0.29	0.00	20	31.0	0.56

Tableau 3-42 : Résumé des valeurs des paramètres hyperfins obtenus à 300 K, 77 K et 10 K (avec  $\langle\delta\rangle$  le déplacement isomérique moyen,  $\langle 2\varepsilon\rangle$  le déplacement quadripolaire moyen,  $\langle\Theta\rangle$  le « canting angle » moyen et  $\langle B_{\text{hyp}}\rangle$  le champ hyperfin moyen)

### 3-5-4-Etude du mécanisme de formation de l'hybride FeBi type échantillon 3-5

Même si le processus de transmétallation a été mis en évidence précédemment sur un système plus simple, il n'est pas évident que la réactivité soit la même dans un milieu réactionnel comportant un large excès de ligands HMDS, en présence d'un réducteur engendrant des sous-produits et des inclusions de bore dans les domaines de fer. C'est pourquoi, afin de mieux comprendre la formation des nanosphères hybrides synthétisées et d'obtenir des informations sur la température à laquelle le processus de transmétallation entre en jeu, nous avons investigué la synthèse en effectuant un suivi par XPS, WAXS et EXAFS des échantillons arrêtés aux moments clés de la synthèse selon le profil ci-dessous (fig. 3-43). Les échantillons sont numérotés de **S1** à **S5**. L'échantillon **3-5** préalablement caractérisé correspondant à **S4**. Après synthèse les échantillons ont été simplement séchés à la rampe à vide. Ils comportent donc, non seulement les nanoparticules mais aussi les complexes intermédiaires éventuellement formés.

Les images TEM correspondantes à chaque échantillon illustrent l'évolution et le phénomène d'agrégation au cours du temps. Ainsi, à l'étape **S1** le milieu réactionnel est principalement formé de petites nanoparticules bien dispersées. Après 4h à 110 °C sous pression d'H<sub>2</sub>, l'agglomération des nanoparticules a déjà commencé (**S2**) et se poursuit lors de l'étape **S3** jusqu'à obtenir des particules sphériques d'un diamètre de 150 nm ( $\pm$  30 nm) et dont la morphologie est la plus homogène : l'échantillon **3-5** (**S4**). Après 72 h à 150 °C, l'échantillon **S5** présente des particules sphériques qui ont coalescé, la croissance des hybrides s'est également poursuivie, certains objets pouvant atteindre 800 nm.



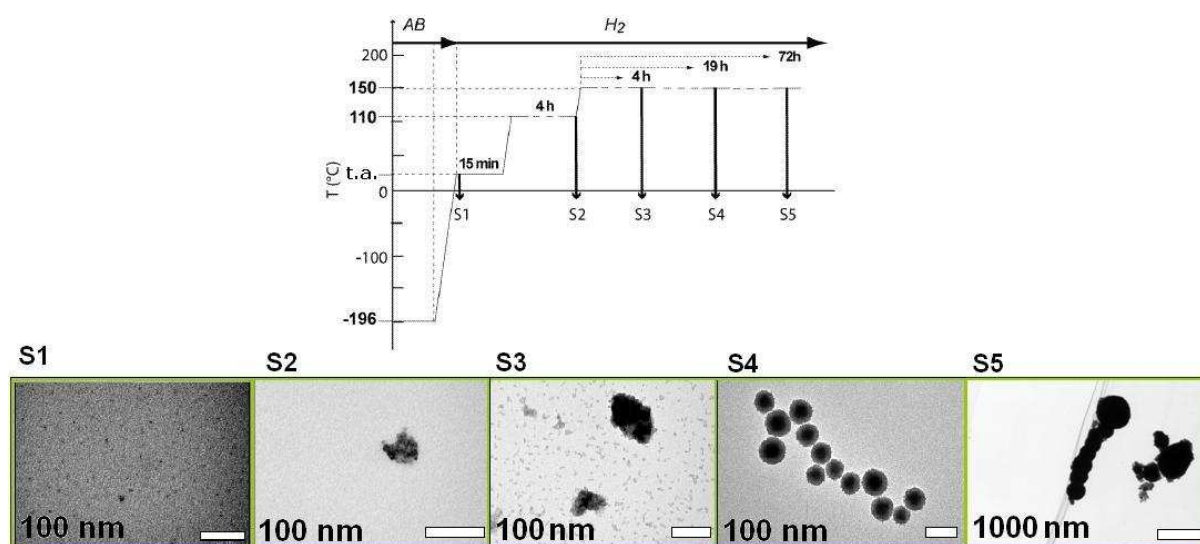


Figure 3-43 : Profil de température de l'échantillon 3-5 et des échantillons S1 à S5 synthétisés pour le suivi de la réaction et images TEM correspondantes.

La figure ci-dessous (fig. 3-44), montre les spectres XPS aux étapes **S1**, **S2** et **S4**. Sur tous les spectres, Bi-4*f* présente le doublet 4*f*<sub>7/2-5/2</sub> à 157,0 eV et 162,2 eV caractéristique du bismuth métallique dans son état d'oxydation Bi (0). La présence de bismuth métallique est donc avérée dès l'étape **S1**. Ainsi, lorsque *i*Pr<sub>2</sub>NHBH<sub>3</sub> commence à réagir à très basse température avec le mélange de précurseurs pour former les premiers germes de fer, les atomes de fer libérés dans cette première étape réagissent aussitôt avec le précurseur de bismuth.

A la même étape (**S1**), le fer est essentiellement dans un état oxydé. Au cours du temps, de **S1** à **S4**, le pic d'ionisation du fer évolue. Ainsi, jusqu'à l'étape **S3**, dont le spectre n'est pas montré, le fer est toujours partiellement dans un état oxydé même après 4h de réduction à 150°C sous pression d'H<sub>2</sub>. Il faut attendre l'étape **S4** (i.e. échantillon 3-5), 19h de chauffe au palier de 150 °C sous pression d'H<sub>2</sub>, pour voir apparaître majoritairement le doublet 2*p*<sub>3/2-1/2</sub> à 707,1 eV et 720,3 eV caractéristique du fer non oxydé. L'échantillon **S5**, arrêté après 72h à 150 °C sous pression d'H<sub>2</sub>, présente les mêmes caractéristiques que **S4**.

Cette étude XPS vient confirmer le phénomène de transmétallation qui se produit entre les atomes ou nanoparticules de fer générés initialement et Bi[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> et atteste également de la forte réactivité à basse température.

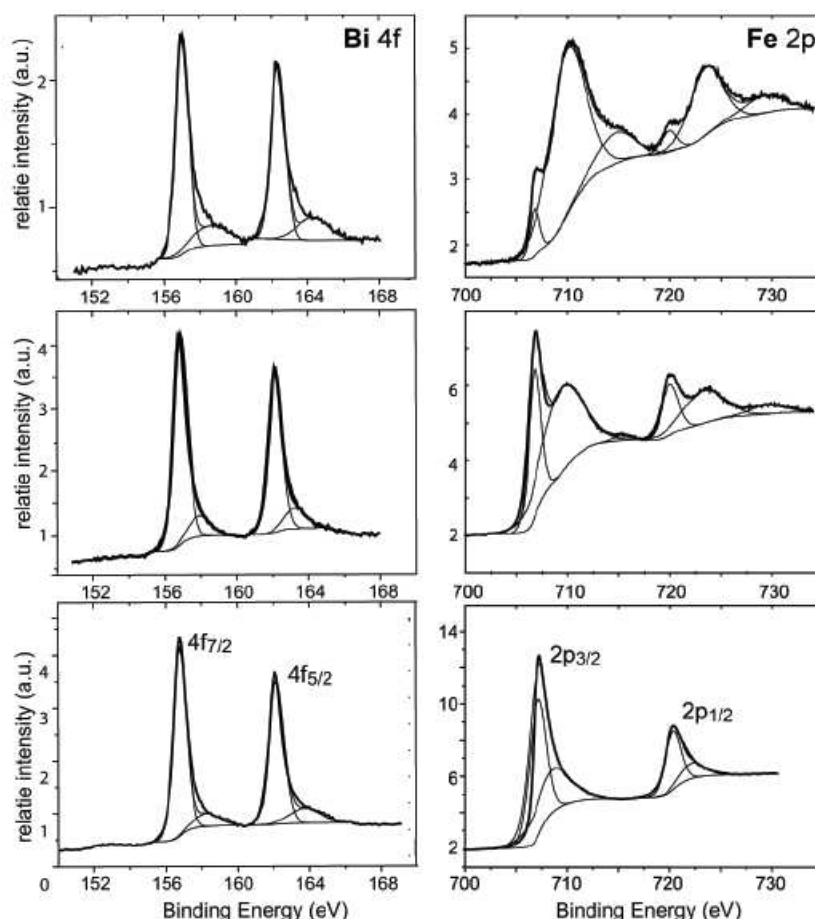


Figure 3-44 : Evolution des spectres XPS dans les régions de Bi-4f et Fe-2p au travers de différentes étapes de synthèses **S1**, **S2** et **S4** de haut en bas. **S1** : mélange de précurseurs et d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  à température ambiante. **S2** : après 4h de chauffe à 110°C sous pression d' $\text{H}_2$ . **S4** : après 19h de chauffe à 150 °C sous pression d' $\text{H}_2$ . Les spectres sont présentés avec leurs ajustements Gaussienne-Lorentzienne correspondants.

Les mêmes échantillons ont pu être analysés par WAXS pour obtenir des informations sur l'évolution de la structure des nanosphères bimétalliques synthétisées. Dans l'espace réciproque (fig. 3-45 à gauche), un large motif amorphe prédomine de **S1** à **S4**. **S5**, après 72h à 150°C sous pression d' $\text{H}_2$ , est dominé par les motifs du bismuth rhomboédrique. Plus d'informations peuvent être obtenues à partir de l'espace réel (fig. 3-45 à droite). De **S1** à **S3** des distances bien définies pointent vers des phases différentes de celles du fer et du bismuth. Comme les amplitudes dans une RDF sont fortement corrélées aux numéros atomiques des atomes engagés, on peut s'attendre à ce que les distances relatives aux atomes de bismuth présentent une grande amplitude même pour une concentration en métal relativement faible. Le pic principal à 0,27 nm (localisé par des pointillés verticaux), déjà

observé sur l'échantillon **S3-4**, serait cohérent en termes de distance avec une liaison Bi-Fe compte tenu de ce qui est observé pour les complexes moléculaires.<sup>13, 14</sup> A partir de **S4**, ce pic décroît fortement et à l'étape **S5** on peut observer la liaison Bi-Bi à une distance de 0,31 nm. La distribution de distances dans **S5** est très proche de celle observée pour du bismuth rhomboédrique suggérant une ségrégation du bismuth au cours d'un processus de mûrissement.

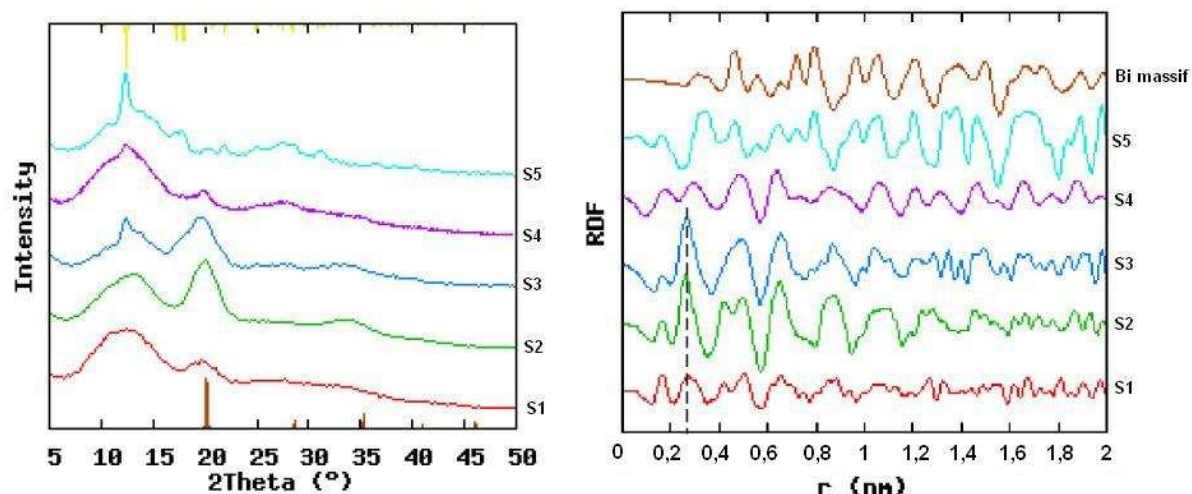


Figure 3-45 : Evolution de **S1** à **S5** (de bas en haut). A gauche dans l'espace réciproque (pics théoriques du fer- $\alpha$  en marron et du bismuth rhomboédrique en jaune). A droite dans l'espace réel (simulation de Bi massif en marron).

Pour accréditer l'existence d'une liaison BiFe, une étude complémentaire sur les échantillons **S3** et **S4** a été réalisée. Ainsi, le diffractogramme WAXS de **S4** a été comparé avec les spectres de diffractions des couches minces amorphes de Forester synthétisées par voie physique et constituées exclusivement de fer et de bismuth. Comme on peut le constater ces motifs amorphes ont le même profil, avec des traces de fer cristallin à  $S=3,1 \text{ \AA}$  et  $S=5,37 \text{ \AA}$ , ce qui conforte l'hypothèse de la présence d'un alliage FeBi.<sup>7</sup>

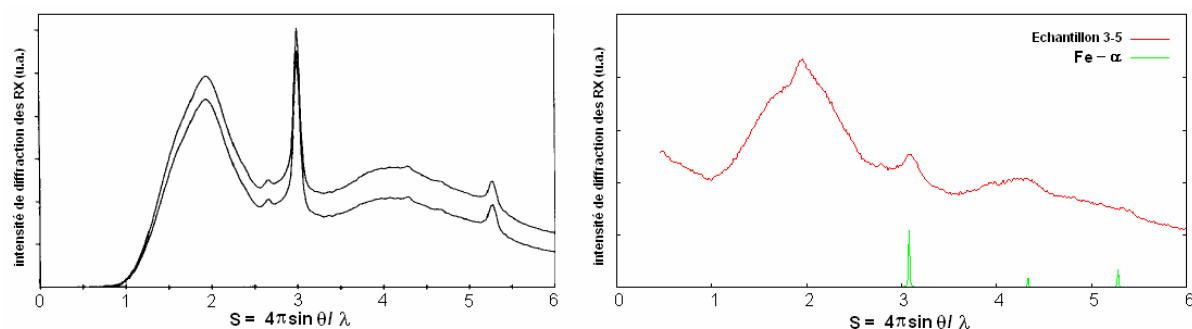


Figure 3-46 : Motifs d'intensité des RX : à gauche pour les alliages  $Fe_{0,85}Bi_{0,15}$  décrits par Forester ;<sup>7</sup> à droite pour l'échantillon 3-5 (i.e. **S4**) de composition  $Fe_{0,85}Bi_{0,15}$  avec les pics tabulés du fer  $\alpha$  en vert.

Le suivi EXAFS a également été réalisé sur tous les échantillons, excepté **S5**, pour sonder l'environnement local autour des deux éléments. La figure 3-47 présente l'évolution des TF non corrigées des spectres EXAFS aux seuils du fer et du bismuth, respectivement à gauche et à droite. L'analyse au seuil  $K$  du fer ne fournit que des informations limitées. En effet, le pic large déjà observé pour l'échantillon 3-5 (i.e. **S4**) est observé à partir de **S2**. Finalement, seule l'étape **S1** marque une différence, le pic large est décalé vers une distance encore plus courte qui indique l'existence d'une proportion importante de liaisons entre le fer et des éléments légers en accord avec la présence de fer majoritairement dans un état moléculaire. Ceci est cohérent avec le processus de transmétallation survenant en début de synthèse.

Au seuil  $L_3$  du bismuth, les informations obtenues sont plus claires. Le pic à 0,22 nm (non corrigé) déjà observé pour l'échantillon 3-4 et associé à la présence de fer dans un environnement de bismuth, est présent dès l'étape **S1**. A ce stade, il n'y a aucune présence de bismuth pur (liaison Bi-Bi à 0,3 nm non corrigée) par contre la contribution à courte distance 0,17 nm (non corrigée) est en accord avec la présence de  $Bi[N(SiMe_3)_2]_3$ . La quantité de précurseur diminue logiquement au cours du temps (de **S1** à **S3**) alors que la proportion de liaison Bi-Fe augmente jusqu'à être la seule phase à l'étape **S3**. A l'étape **S4**, la formation de bismuth pur au détriment du composite FeBi est observée, en accord avec l'analyse WAXS.

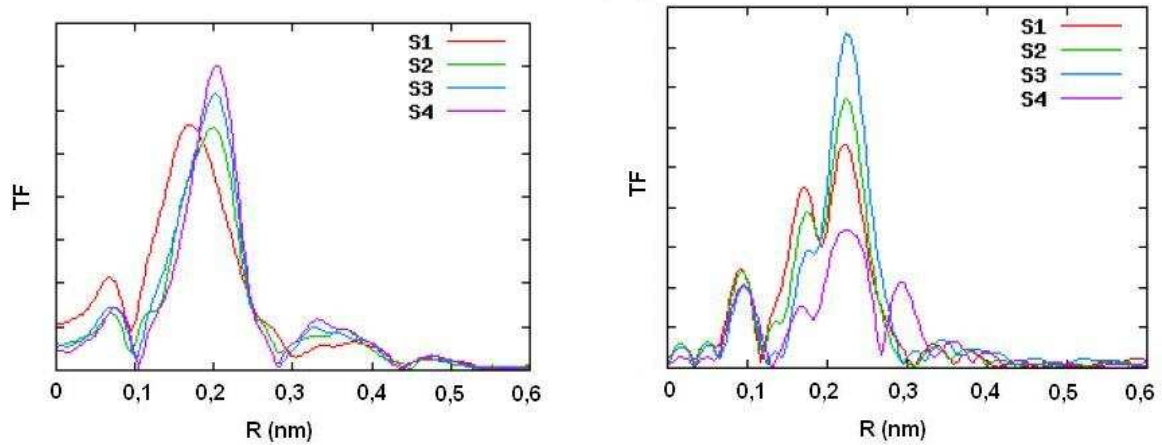


Figure 3-47 : Evolution de **S1** à **S4**. Transformées de Fourier non corrigées des fonctions EXAFS au seuil K du fer et  $L_3$  du bismuth (respectivement à gauche et à droite)

D'autre part, le spectre EXAFS de **S3** au seuil  $L_3$  du bismuth a été ajusté avec succès dans l'espace des  $\chi(k)$  et dans l'espace réel en ne prenant en compte qu'une seule distance de type Bi-Fe. Nous avons là une preuve tangible que la liaison à 0,22 nm non corrigée est une liaison Bi-Fe. La différence sur le flanc gauche du pic dans l'espace réel provient probablement d'interactions entre le bismuth et des éléments légers (C, N, O, ...).

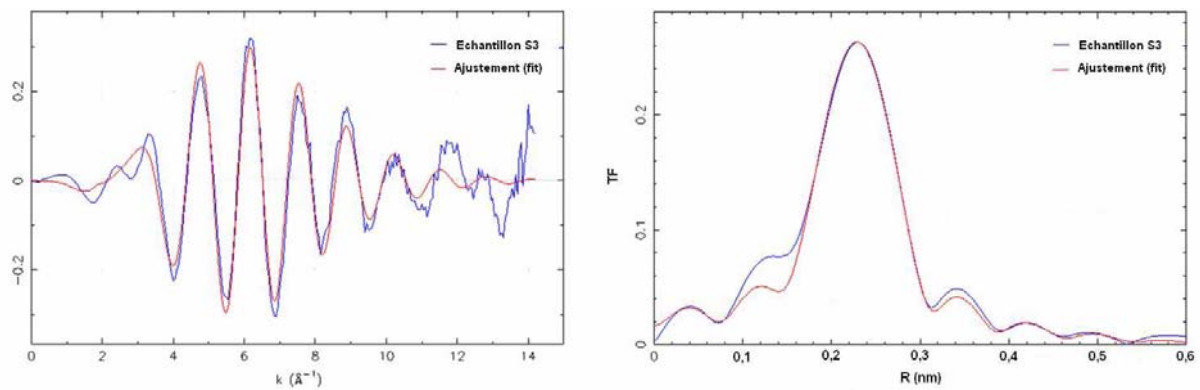


Figure 3-48 : TF du spectre EXAFS de **S3** au seuil  $L_3$  du bismuth, à gauche dans l'espace des  $\chi(k)$  et à droite dans l'espace réel. Les données expérimentales et l'ajustement sont représentés en bleu et en rouge respectivement

### 3-5-5-Discussion

Pour résumer, il y a formation d'un amorphe incluant du bismuth (0) dès les premières étapes de la synthèse. Cet amorphe évolue au cours de la réaction. Ainsi, dans l'**échantillon 3-5**, le bismuth est dans un environnement intermédiaire entre deux extrêmes : **S3** qui présente uniquement du bismuth en interaction avec un élément léger et **S5** dont le profil en WAXS est purement bismuth rhomboédrique.

De façon intéressante, on observe une variation de structure du fer et du bismuth entre les **échantillons 3-3** et **3-5** conséquence de la baisse de la quantité de précurseur de bismuth introduite au départ (respectivement de ratio Fe/Bi 1/1 et 0,85/0,15). Au seuil du bismuth, l'observation dans l'**échantillon 3-5** de nouvelles distances plus courtes et surtout la disparition du motif rhomboédrique peut être facilement expliquée : une optimisation des conditions opératoires et une composition finale en bismuth moindre évitent la ségrégation des phases et la formation des gros cristallites de bismuth rhomboédrique observés dans l'**échantillon 3-3**.

La variation structurale du fer, tantôt polytétraédrique, tantôt cc, est également explicable. Ainsi, dans le cas où la quantité de  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  introduite est en excès (i.e. **échantillon 3-5** de ratio Fe/Bi de 1/0,14), on a une quantité de Fe(0) formée suffisante pour réduire tout le précurseur de bismuth et former l'alliage BiFe, le reste du fer en solution (précurseur de fer et fer dans un état oxydé issu de la réaction avec Bi(III)) donnera lieu, après réduction, à des nanoparticules de fer de structure polytétraédrique, comme observé pour les synthèses de nanoparticules de fer (cf. **échantillon 2-8**, chapitre 2), qui viennent s'agréger à la surface des nanoobjets pour former l'architecture cœur-coquille observée. L'environnement fer  $\alpha$  observé en spectrométrie Mössbauer ainsi qu'en EXAFS, serait issu du mûrissement de l'alliage BiFe, qui dans un état métastable, ségrégerait pour former des domaines de fer  $\alpha$ .

Par contre, dans le cas où le fer est en défaut (i.e. **échantillon 3-3** de ratio Fe/Bi de 1/1), l'EXAFS au seuil du fer montre clairement un environnement de fer  $\alpha$ . On sait que l'alliage BiFe est stable pour des compositions où le bismuth est présent à hauteur de 20 %. Pour cette composition instable, la totalité du Fe(0) engendré va d'abord former l'alliage FeBi. Puis, les effets thermodynamiques conduisent à une ségrégation de phase et à la formation de domaines fer- $\alpha$ . Seul le suivi structural au cours du temps, par EXAFS et WAXS, pour l'**échantillon 3-3** permettrait d'accréditer ce scénario.

Les résultats obtenus en présence d'un excès d'HMDS ont donc permis une meilleure compréhension de la réactivité des précurseurs et de la façon dont Fe et Bi, deux métaux immiscibles dans le massif, peuvent s'allier à l'échelle du nanomètre. Les nanoobjets hybrides Bi@Fe, riches en bismuth au cœur et enrobés d'une phase riche en fer, présentent un ordre chimique inverse de celui que nous avons essayé d'induire cinétiquement et thermodynamiquement. Malgré tout, cette architecture n'est pas un frein à l'obtention de propriétés magnétiques intéressantes en termes d'aimantation (forte), de champ coercitif (très faible) et de résistance à l'oxydation. Il est possible que le bore présent en inclusion au sein des nanoparticules de fer agglomérées en coquille puisse s'oxyder et s'extraire au contact de l'air, tout comme dans le chapitre 2, pour former un joint de grain entre les nanoparticules et ainsi limiter la diffusion de l'oxygène.

Toutefois, les efforts fournis pour optimiser ce système n'ont, par la suite, pas permis d'obtenir des objets plus homogènes en taille, les synthèses étant parfois difficilement reproductibles. Comme au chapitre 2, le processus de croissance étant principalement lié à la coalescence ou agrégation de plus petits objets ce résultat n'est pas surprenant.

Nous avons donc redirigé nos recherches afin d'obtenir des objets mieux définis, plus petits et présentant si possible de bonnes propriétés magnétiques. Les travaux présentés par la suite ont donc mis l'accent sur des procédés plus simples ne comprenant qu'un réducteur, et aucun palier de température.

## **3-6-Synthèse en présence d'un mélange HDA/AO**

### **3-6-1-Echantillon 3-6**

La voie de synthèse envisagée implique l'utilisation d'un mélange de ligands HDA/AO déjà utilisé, notamment dans l'équipe, pour concevoir et stabiliser des nanocubes de fer.<sup>42</sup> Typiquement, l'échantillon **3-6** est synthétisé en mélangeant préalablement, en boîte à gants, les précurseurs  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  et  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  en quantités stoechiométriques (par rapport aux métaux) et les ligands HDA et AO (respectivement 4 et 2 équivalents), dissous dans l'anisole anhydre. La couleur passe du vert-jaune au marron foncé en quelques minutes. Après réduction sous dihydrogène selon le profil de température ci-dessous (fig. 3-49). La



solution colloïdale homogène est centrifugée. Le surnageant orangé et limpide est éliminé tandis qu'un solide noir, non magnétique, est récupéré après séchage sous vide.

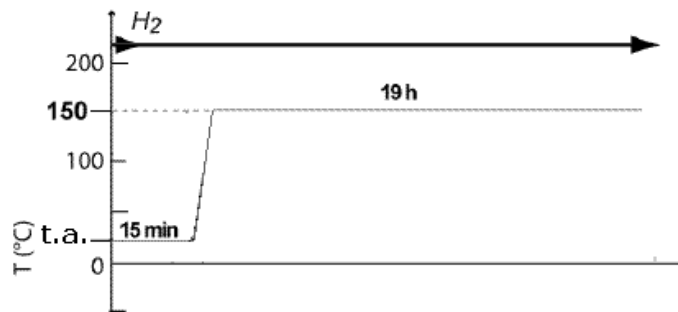


Figure 3-49 : Profil de température pour la synthèse de l'échantillon 3-6

Les observations par MET montrent des nanoobjets sphériques agglomérés et polydisperses d'une taille moyenne estimée à 50 nm. La combinaison de la MET-HR et du STEM-EELS (Scanning Transmission Electron Microscopy-Electron Energy Loss Spectroscopy) a permis de mettre en lumière l'ordre chimique au sein de ces objets. Ainsi, les analyses haute résolution montrent clairement une différence en intensité et structure, avec un cœur cristallisé et une coquille amorphe. Les plans cristallins n'ont pas été identifiés comme du pur bismuth rhomboédrique mais les distances relevées sont en accord avec un oxyde de bismuth, toutefois, la comparaison à différentes structures d'oxydes n'a pas permis de lever l'incertitude quant à la composition exacte du cœur.

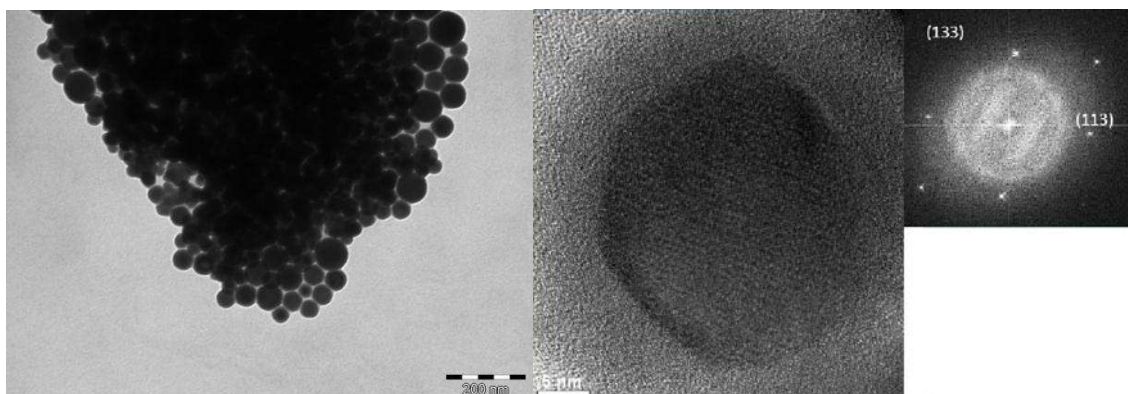


Figure 3-50 : Clichés MET et MET-HR de l'échantillon 3-6 et diffraction de la zone cristallisée au cœur d'une particule.



Les analyses STEM-EELS en champ sombre ont été réalisées en scannant diamétralement une particule au bord d'un agglomérat aux seuils d'énergies du fer et du bismuth (respectivement  $L_{2,3}$  et  $M_{4,5}$ ). Cette technique analyse la perte d'énergie des électrons traversant le nanoobjet, les mesures donnent une série de spectres EELS en fonction de la distance. Au seuil du fer, les spectres montrent clairement la présence du fer tout au long du profil avec une prédominance sur les bords de la particule, l'intensité diminue fortement au centre de la particule suggérant sa localisation en coquille. Le bismuth en revanche n'est pas localisé de façon homogène, sa concentration est faible sur les bords de la particule et prédomine au centre. (fig. 3-51)

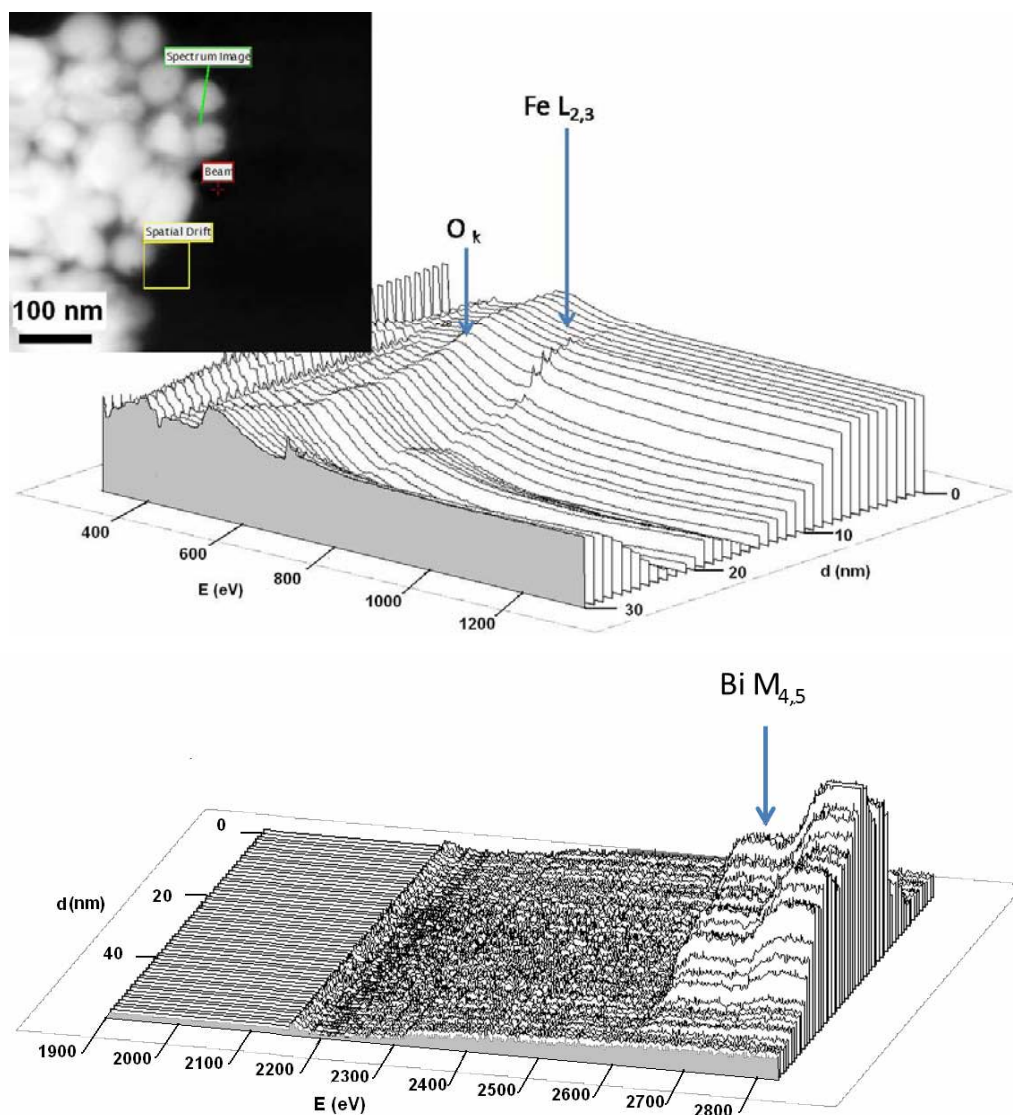


Figure 3-51 : Analyse STEM-EELS réalisée sur l'échantillon 3-6, sur une particule au bord d'un amas. Au dessus : spectres aux seuils  $L_{2,3}$  du fer. En dessous, spectres aux seuils  $M_{4,5}$  du bismuth.

Contrairement à la MET-HR, qui indiquait localement la présence de bismuth oxydé, une mesure plus globale de l'échantillon par WAXS présente un motif de diffraction typique du bismuth rhomboédrique avec des pics bien définis. (fig. 3-52)

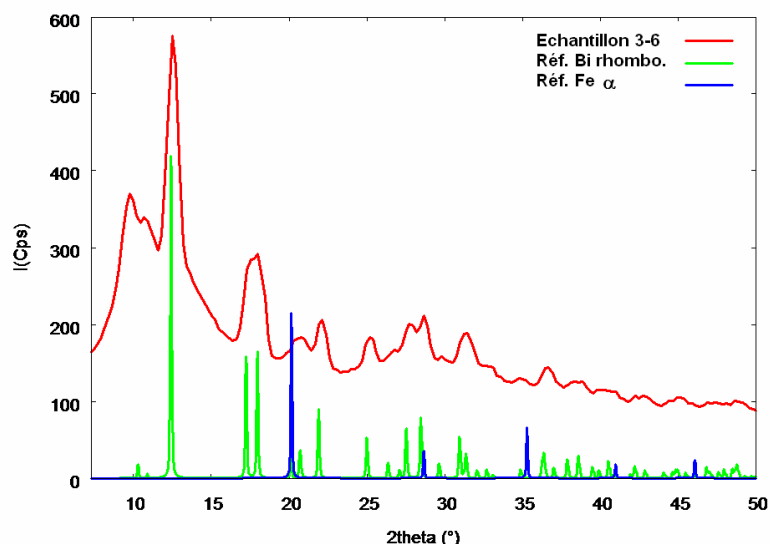


Figure 3-52 : Diffractogramme WAXS de l'échantillon 3-6

L'analyse structurale par EXAFS réalisée sur l'échantillon 3-6, (fig. 3-53) montre clairement au seuil du fer que l'échantillon est oxydé. Par contre, au seuil du bismuth, la structure est purement métallique et confirme les analyses réalisées en WAXS. Il est toutefois possible que la présence de gros cristallites bien cristallisés, non observés en microscopie, soit à l'origine de la prédominance de bismuth rhomboédrique en spectroscopie des RX comme ce fut observé pour l'échantillon 3-3 (fig. 3-20).

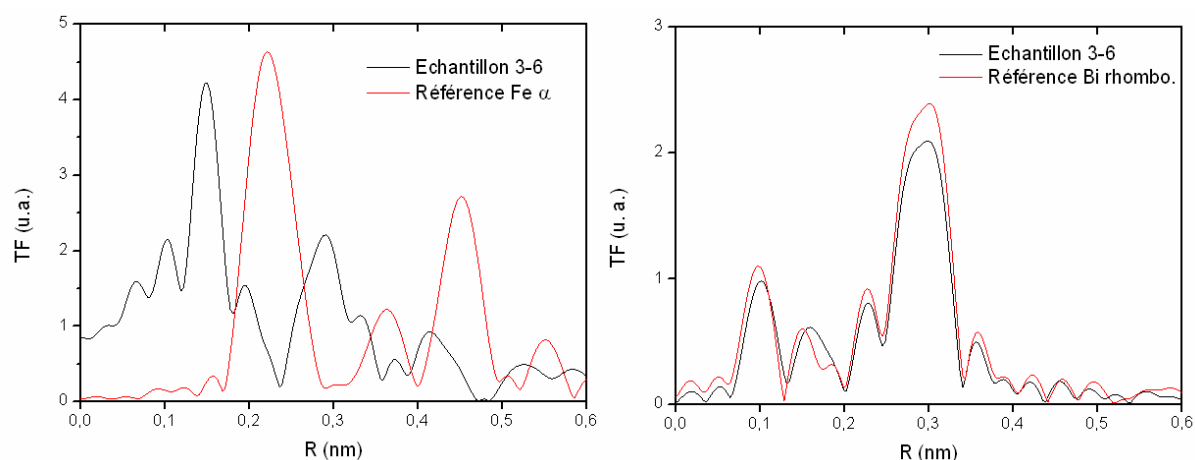


Figure 3-53 : Transformées de Fourier non corrigées aux seuils K du fer et  $L_3$  du bismuth de l'échantillon 3-6 (respectivement à gauche et à droite).

Le cycle d'aimantation de l'échantillon **3-6**, mesuré à 2K après synthèse, présente une aimantation très faible ( $42 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ ), qui confirme ainsi le fait que le fer est totalement oxydé. ( $M_s(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  de  $60\text{-}80 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$  et  $M_s(\text{Fe}_3\text{O}_4)$  de  $92\text{-}100 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ )

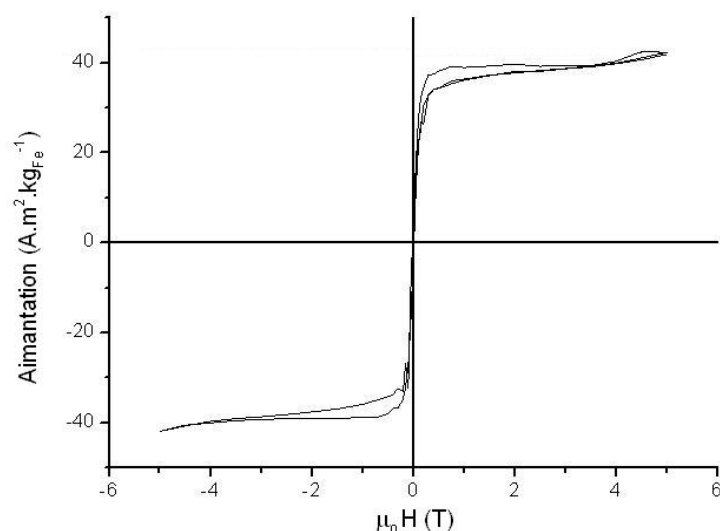


Figure 3-54 : Cycle d'hystérésis de l'échantillon **3-6** enregistré à 2 K entre  $\pm 5 \text{ T}$ , après synthèse

La synthèse, reproduite à plusieurs reprises, a toujours conduit à un composé oxydé d'après les mesures d'aimantations et l'EXAFS, ce qui exclut l'hypothèse d'une erreur de manipulation lors de la synthèse. L'ordre chimique au sein des particules sphériques est la même que dans les échantillons **3-3**, **3-4** et **3-5** avec un cœur enrichi en bismuth et une coquille où le fer prédomine. Cela suggère que le même processus de transmétallation se produit lors de la réaction. Lors des premières étapes de cette synthèse, la production rapide de  $\text{Fe}(0)$  serait suivie immédiatement par une réduction du précurseur de  $\text{Bi(III)}$ . Du point de vue électronique, la stoechiométrie est favorable à l'oxydation de la totalité du fer métallique par le précurseur de bismuth (pour rappel 1,5 équivalent (au plus) de  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  est nécessaire pour réduire le complexe  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ).

L'analyse élémentaire sur l'échantillon final indique une composition très éloignée par rapport aux quantités de précurseurs introduites au départ avec un ratio Fe/Bi de 0,03/1. Ce faible ratio suggérerait que malgré les conditions réductrices, normalement adéquates ( $150^\circ\text{C}$ , sous atmosphère d' $\text{H}_2$ ), le fer issu de la réaction redox avec  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  ne serait pas à même de se réduire à nouveau. De par les ligands en solution, il est probable que le fer se trouve principalement sous forme moléculaire dans le surnageant. La couleur orangée du

surnageant en fin de réaction suggère la formation d'un complexe de Fe(III). D'après la littérature, le complexe d'oléate de fer (III) ne se décompose thermiquement qu'à partir de 300 °C, <sup>43</sup> les essais réalisés au laboratoire pour réduire des complexes de carboxylates de fer (III) sous pression d'H<sub>2</sub> ont montré que ces complexes restaient stables à une température de 220 °C bien supérieure aux conditions utilisées pour la synthèse de l'**échantillon 3-6**. Il est donc possible qu'en fin de synthèse et après lavage des particules obtenues, le fer puisse provenir soit d'une fraction d'alliage BiFe non détectable par les analyses XAS ; soit de complexe de fer résiduel déposé à la surface des nanoobjets de bismuth.

Malgré des potentiels standards des couples oxydo-réducteurs en faveur de la formation de Fe(II) lors du processus de transmétallation, le système de ligands HDA/AO semble induire la formation de Fe(III). Dans ces conditions, si on exclut toute compétition, 1 équivalent de Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> est suffisant pour réduire 1 équivalent de complexe Bi[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Par la suite, nous avons modifié la stoechiométrie des précurseurs afin de mieux comprendre le système.

#### 3-6-2-Echantillon 3-7

La même réaction que précédemment a donc été reproduite à l'identique et selon le même profil de température que la figure 3-49, mais en modifiant les quantités de précurseurs introduites au départ. Ainsi, la quantité de précurseur de bismuth a été réduite en dessous de la limite de démixion de l'alliage BiFe amorphe. D'autre part, avec un ratio de précurseurs de départ Fe/Bi de 1/0,17 nous nous trouvons dans la même situation que pour l'**échantillon 3-5**, où, la quantité de fer sera largement en excès après réduction du Bi, et ce, même si le processus de transmétallation est différent avec ce système de ligands. Ces conditions opératoires permettront peut être de former, après réduction de Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> en excès, soit une couche de fer à la surface du bismuth ; soit un ensemble de nanoparticules de fer susceptibles de s'agglomérer de la même manière que pour les objets hybrides BiFe observés dans l'**échantillon 3-5**.

Les observations par microscopie de l'**échantillon 3-7** montrent clairement la présence de deux populations de particules dans l'échantillon. La figure ci-dessous montre, d'une part, de gros amas de 400 à 800 nm, dont les bords présentent une agrégation de petites particules (fig. 3-55 image MET-HR, en haut). L'analyse EDX réalisée sur des amas isolés différents révèle

une composition bimétallique. D'autre part, le fond de la grille est recouvert de nombreuses particules sphériques de 3,8 nm de diamètre en moyenne dont certaines, plus grosses, ont une forme cubique (environ 7 nm) (fig. 3-55 image MET-HR en bas, insert). Les observations par MET-HR ainsi que l'analyse EDX sur un ensemble de nanoparticules prouvent la formation de nanoparticules de fer monométalliques conséquence du large excès de fer utilisé dans cette préparation.

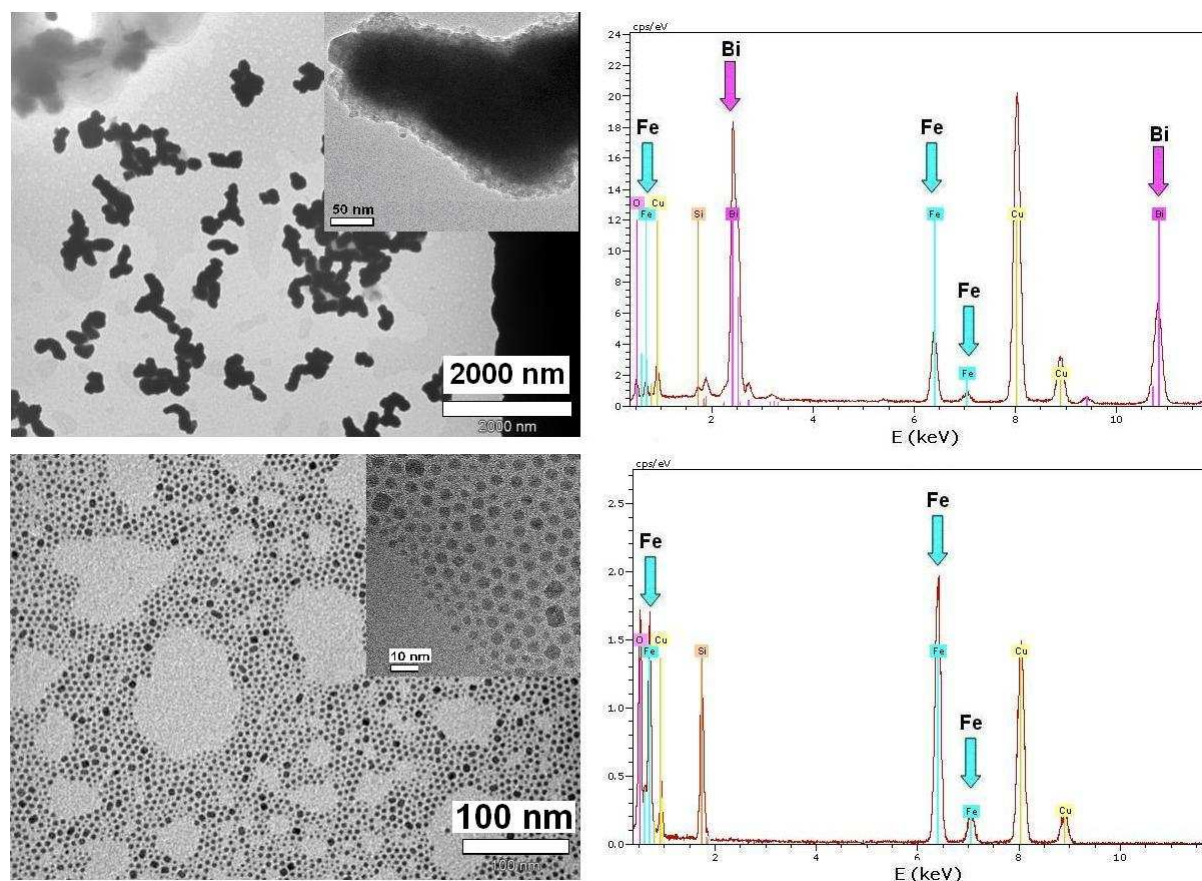


Figure 3-55 : Clichés MET de l'échantillon 3-7 et inclusions d'images MET-HR et analyses EDX correspondantes.

L'analyse élémentaire sur l'échantillon 3-7 révèle un ratio Fe/Bi de 1/0,22, proche des quantités engagées au départ (i.e. 1/0,17). La perte de fer observée est en relation directe avec la formation, lors de la réaction redox avec le complexe de bismuth, de complexes de fer moléculaire de haut degré d'oxydation non réductible dans les conditions de synthèses, comme observé pour l'échantillon 3-6. Ces complexes moléculaires resteraient en solution en fin de synthèse et seraient éliminés avec le surnageant. La réduction par  $H_2$  du précurseur de fer en excès, serait quant à elle, à l'origine des nanoparticules de fer pur.

L'échantillon **3-7** analysé par WAXS ne montre aucun pic de diffraction. Le bismuth se trouve donc sous forme d'amorphe, à l'état métallique ou oxyde, seul ou éventuellement sous forme d'alliage FeBi. Les techniques d'absorption des RX (XAS) pourront nous apporter cette réponse ainsi que des informations complémentaires sur l'environnement du fer si tant est qu'on puisse séparer les deux populations. Néanmoins ce ne sont pas des méthodes de routine et l'étude XAS de cet échantillon n'a, à ce jour, pas pu être envisagée. Quoiqu'il en soit, le bismuth n'a pas ségrégué en domaines de structure rhomboédrique.

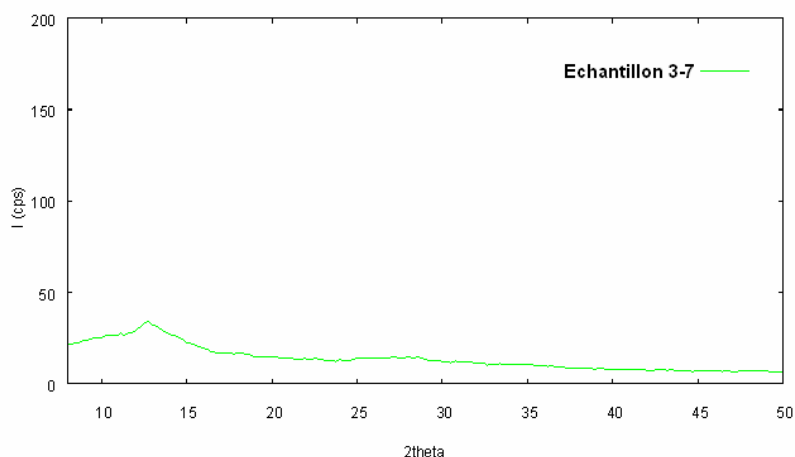


Figure 3-56 : Diffractogramme WAXS de l'échantillon **3-7**

Les mesures réalisées à l'aide d'un magnétomètre SQUID sur l'échantillon **3-7** montrent une forte aimantation de  $179 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ . Très certainement, les nanoparticules de fer pur présentes dans la préparation contribuent pour beaucoup à l'aimantation, il est donc difficile de conclure quant à la contribution des hydrides FeBi.

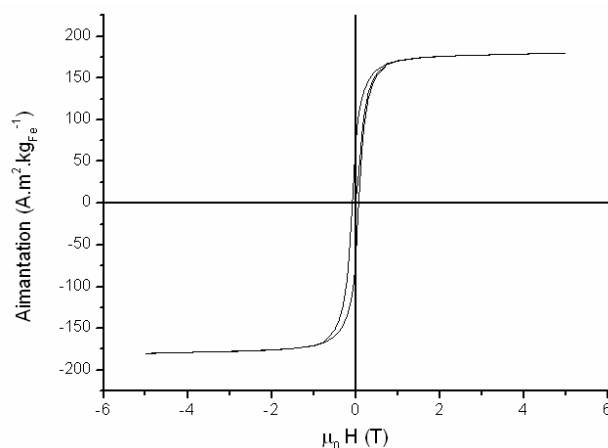


Figure 3-57 : Cycle d'hystérésis de l'échantillon **3-7** enregistré à 2 K entre  $\pm 5 \text{ T}$ .

### 3-6-3-Discussion

Le système de ligands HDA/AO n'empêche pas le processus de transmétallation de se produire, et engendre, pour l'échantillon **3-6**, des hybrides d'architecture cœur-coquille bien défini avec un cœur riche en bismuth et du fer, *a priori*, uniquement réparti en surface de la particule. La composition finale de cet échantillon montre toutefois une perte majeure de fer (97 %) sous forme d'espèces moléculaires stables qui sont éliminées avec le surnageant à la fin de la synthèse. Aucune preuve tangible de la formation d'un alliage entre le bismuth et les 3 % de fer restant n'a pu être obtenue, en effet, l'EXAFS au seuil  $L_3$  du bismuth ainsi que le WAXS montrent la présence de bismuth rhomboédrique.

La composition et la nature des ligands jouent un rôle important dans la morphologie et la structure finale de l'hybride synthétisé. La perte de fer montrée par l'analyse élémentaire nous conforte sur le fait que le phénomène de transmétallation se produit pour ce système et soutient l'hypothèse de la formation d'espèces moléculaires de fer (III) stables.

Ainsi pour l'échantillon **3-7**, nous sommes en présence de deux types d'objets : des nanoparticules monométalliques de fer et de gros amas composés de fer et de bismuth. Il est intéressant de noter que pour une composition Fe/Bi de 1/0,22 proche de celle de l'échantillon **3-5** les nanoparticules de fer monométalliques formées par réduction du fer en excès en présence de HDA/AO restent majoritairement en solution. Ainsi, dans l'échantillon **3-5** il semblerait que les nanoparticules de fer polytétraédrique viennent stabiliser les objets FeBi par un phénomène d'agrégation pour former des nanosphères bimétalliques. Alors que pour l'échantillon **3-7**, les ligands plus coordinants stabilisent la solution colloïdale et empêche l'agrégation des nanoparticules de se produire.

## 4-Conclusion

Nous avons développé la synthèse d'hybrides IIO combinant le fer et le bismuth, deux métaux immiscibles dans le massif. Notamment, les hybrides synthétisés en présence d'excès d'HMDS ont donné les meilleurs résultats en termes de morphologie et de propriétés magnétiques. Les échantillons **3-3** et **3-5** ont été analysés par utilisation de techniques de microscopie (STEM-EDS, STEM-EELS, MET), et de techniques complémentaires incluant

WAXS, EXAFS, Mössbauer, SQuID et XPS. Ces études ont révélé une architecture de type cœur-coquille avec un domaine riche en bismuth au cœur et une coquille où le fer prédomine. L'origine de cet ordre chimique, inverse de celui attendu du point de vue de la thermodynamique et de la réactivité des précurseurs utilisés, a été investiguée à l'aide d'un suivi WAXS, EXAFS et XPS aux différentes étapes de la synthèse de l'**échantillon 3-5**. Les résultats obtenus ont permis de clairement déterminer l'occurrence d'un processus de transmétallation entre le fer (0) et le précurseur de bismuth, et ce, dès les premières étapes de la réaction. Ce processus conduit à la formation de domaines d'alliages amorphes BiFe autour desquels des nanoparticules de fer viennent s'agréger. L'étude des propriétés magnétiques des hybrides FeBi **3-3** et **3-5** a montré non seulement une forte aimantation mais également une résistance vis-à-vis de l'oxydation malgré une coquille formée principalement de nanoparticules de fer.

A notre connaissance, c'est la première fois que des hybrides IIO combinant le fer et le bismuth, avec une interaction directe entre les deux éléments, sont obtenus.

Comme nous allons le discuter dans le chapitre suivant, ces hybrides IIO sont de bons candidats comme agent de contraste pour l'imagerie multimodale. Nous préciserons alors les avantages et inconvénients prévisibles de l'**échantillon 3-5** pour des applications potentielles dans le domaine biomédical. Alors que ce chapitre 3 a été focalisé sur l'étude du cœur II de l'hybride IIO, compte tenu du défi premier d'obtenir un tel alliage. Une seconde étape consiste maintenant à étudier la fonctionnalisation de leur surface. Dans le contexte des applications biomédicales la synthèse de ligands hydrosolubles dérivés du galactose sera présentée ainsi que les tests préliminaires réalisés afin de substituer les ligands organiques hydrophobes à la surface des hybrides BiFe pour les transférer en milieu aqueux.



## Bibliographie du chapitre III :

- <sup>1</sup> N. Yang, H. Sun, *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, 251, 2354.
- <sup>2</sup> G. G. Briand, N. Burford, *Chemical Reviews* **1999**, 99, 2601.
- <sup>3</sup> N. Ercoli, *PatentUS* 3466312 **1969**.
- <sup>4</sup> J. R. Weeks, *Transactions of the ASM* **1965**, 58, 302.
- <sup>5</sup> N. A. Luechinger, R. N. Grass, E. K. Athanassiou, W. J. Stark, *Chemistry of Materials* **2009**, 22, 155.
- <sup>6</sup> T. Ould-Ely, J. H. Thurston, A. Kumar, M. Respaud, W. H. Guo, C. Weidenthaler, K. H. Whitmire, *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 4750.
- <sup>7</sup> D. W. Forester, J. H. Schelleng, P. Lubitz, P. Dantonio, C. George, *Journal of Applied Physics* **1982**, 53, 2240.
- <sup>8</sup> J. H. Hsu, H. X. Wang, A. C. Sun, P. C. Kuo, *Journal of Applied Physics* **2006**, 99, 08F106.
- <sup>9</sup> F. Z. Cui, Y. D. Fan, Y. Wang, A. M. Vredenberg, H. J. G. Draaisma, R. Xu, *Journal of Applied Physics* **1990**, 68, 701.
- <sup>10</sup> L. Wu, N. Nakayama, N. Hosoi, T. Shinjo, *Hyperfine Interactions* **1992**, 69, 509.
- <sup>11</sup> D. J. Zhang, G. Glavee, G. C. Hadjipanayis, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, *High Temperature and Materials Science* **1996**, 36, 93.
- <sup>12</sup> T. G. Taylor, K. F. Willey, M. B. Bishop, M. A. Duncan, *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94, 8016.
- <sup>13</sup> M. Shieh, Y. Liou, M.-H. Hsu, R.-T. Chen, S.-J. Yeh, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41, 2384.
- <sup>14</sup> K. Y. Monakhov, T. Zessin, G. Linti, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 3212.
- <sup>15</sup> J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, *Science* **2003**, 299, 1719.
- <sup>16</sup> X. Wang, Y. Lin, X. Ding, J. Jiang, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 6585.
- <sup>17</sup> M. Andrés-Vergés, M. del Puerto Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, F. J. Palomares, C. J. Serna, *Chemistry of Materials* **2012**, 24, 319.
- <sup>18</sup> E. E. Foos, R. M. Stroud, A. D. Berry, A. W. Snow, J. P. Armistead, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 7114.
- <sup>19</sup> G. L. Balan, R. Schneider, D. Billaud, Y. Fort, J. Ghanbaja, *Nanotechnology* **2004**, 15, 940.
- <sup>20</sup> Y. W. Wang, B. H. Hong, K. S. Kim, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 7067.
- <sup>21</sup> Y. Wang, J. Zhao, X. Zhao, L. Tang, Y. Li, Z. Wang, *Materials Research Bulletin* **2009**, 44, 220.
- <sup>22</sup> L. Zhen, K. Andreas, M. Anton, M. Alf, *Small* **2008**, 4, 1698.
- <sup>23</sup> W. Z. Wang, B. Poudel, Y. Ma, Z. F. Ren, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 25702.
- <sup>24</sup> J. Li, H. Fan, J. Chen, L. Liu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, 340, 66.
- <sup>25</sup> J. Y. Fang, K. L. Stokes, W. L. L. Zhou, W. D. Wang, J. Lin, *Chemical Communications* **2001**, 1872.
- <sup>26</sup> D. D. Fanfair, B. A. Korgel, *Crystal Growth & Design* **2005**, 5, 1971.
- <sup>27</sup> D. Velasco-Arias, I. Zumeta-Dubé, D. Diaz, P. Santiago-Jacinto, V.-F. Ruiz-Ruiz, S.-E. Castillo-Blum, L. Rendon, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 14717.
- <sup>28</sup> F. Calderazzo, A. Morvillo, G. Pelizzi, R. Poli, F. Ungari, *Inorganic Chemistry* **1988**, 27, 3730.
- <sup>29</sup> M. Vehkamäki, T. Hatanpää, M. Ritala, M. Leskela, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, 14, 3191.
- <sup>30</sup> H. Yu, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, 14, 595.
- <sup>31</sup> F. Wang, R. Tang, H. Yu, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 3656.
- <sup>32</sup> Z. Li, A. Kornowski, A. Myalitsin, A. Mews, *Small* **2008**, 4, 1698.
- <sup>33</sup> M. Yarema, M. V. Kovalenko, G. n. Hesser, D. V. Talapin, W. Heiss, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 15158.
- <sup>34</sup> A. J. Ashe, E. Ludwig, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1983**, 186, 159.
- <sup>35</sup> A. Smekhova, N. Atamena, D. Ciuculescu, P. Lecante, F. Wilhelm, C. Amiens, A. Rogalev, *Journal of Physics: Conference Series* **2010**, Vol. 200, 072091.
- <sup>36</sup> L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. Kollar, *Surface Science* **1998**, 411, 186.
- <sup>37</sup> N. S. Sobal, M. Hilgendorff, H. Möhwald, M. Giersig, M. Spasova, T. Radetic, M. Farle, *Nano Letters* **2002**, 2, 621.
- <sup>38</sup> G. Kellermann, A. F. Craievich, *Physical Review B* **2008**, 78, 054106.
- <sup>39</sup> S. U. Pickering, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1907**, 91, 2001.
- <sup>40</sup> H. Gu, Z. Yang, J. Gao, C. K. Chang, B. Xu, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127,

34.

<sup>41</sup> A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, M. G. Nikolaides, M. Marquez, A. R. Bausch, D. A. Weitz, *Science* **2002**, 298, 1006.

<sup>42</sup> F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science* **2004**, 303, 821.

<sup>43</sup> J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nature Materials* **2004**, 3, 891.





# CHAPITRE IV

**Etude préliminaire du transfert en phase aqueuse  
des hybrides BiFe**

## 1-Introduction

### 1-1-Contexte

Dans le domaine biomédical, l'utilisation de nanomatériaux hybrides présentant des propriétés attrayantes (magnétiques, optiques), facilement fonctionnalisables et capables d'interagir au niveau moléculaire dans le corps humain présentent un potentiel énorme pour des applications thérapeutiques et diagnostiques. Par exemple, les nanoparticules magnétiques, et plus communément les nanoparticules superparamagnétiques d'oxydes de fer (SPION, SuperParamagnetic Iron Oxyde Nanoparticle) sont des hybrides IO, très bons candidats pour des applications *in vitro* et *in vivo* comme par exemple le marquage de biomolécules pour dosage, comme agent de contraste en IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) ou comme agent thérapeutique pour l'hyperthermie.<sup>1, 2</sup> De plus, les SPION enrobés de dextrane (polysaccharide) ont même été approuvés par la FDA (US Food and Drug Administration), l'équivalent de l'ANSM en France, pour des applications biomédicales, les études réalisées *in vitro* et *in vivo* ne présentent pas de sévères effets toxiques, le fer étant naturellement présent dans l'organisme.<sup>3</sup>

### 1-2-Plateformes multimodales

Actuellement, l'un des axes majeurs est le développement d'hybrides IIO permettant à la fois le diagnostic, le ciblage, et la thérapie (théranostic).<sup>4</sup>

Parfois l'utilisation d'une seule technique d'imagerie ne permet pas d'obtenir suffisamment d'informations sur l'état du patient ou sur les marqueurs préfigurant une maladie, motivant la recherche de plateformes multimodales (par exemple : imagerie IRM couplée à l'imagerie de fluorescence ou à l'imagerie par rayons X). Nous retiendrons dans le cadre de cette étude, l'intérêt pour des hybrides combinant en leur sein, un domaine permettant le diagnostic par IRM, la capacité d'absorber les RX et bien entendu la possibilité de modifier la couche organique (pour augmenter la stabilité en milieu physiologique et vectoriser l'hybride spécifiquement sur des cellules ou des tissus).

L'un des systèmes hybrides IIO de ce type, décrit dans la littérature comme étant le plus prometteur, est celui combinant l'or et le fer. Ces deux métaux présentent tous deux une bonne biocompatibilité et sont respectivement des hybrides IO prometteurs en imagerie de

rayons X (plus précisément en imagerie par tomographie axiale assistée par ordinateur ou CT, Cf. annexe VI) et en IRM. De plus, les nanoparticules d'or présentent une chimie de surface bien connue et peuvent être fonctionnalisées notamment à l'aide de ligands thiolés.

Rappelons que depuis les années 50, c'est l'iode sous forme moléculaire qui est couramment utilisé pour améliorer le contraste CT. Néanmoins, l'absorption des RX par cet élément reste limitée, de même que le temps de rétention de cet élément dans l'organisme (pouvant causer des problèmes rénaux) et enfin le contraste est limité sur des patients souffrant d'obésité. L'or, 2,7 fois plus absorbant que l'iode (à 100 keV), devrait permettre de réduire la dose de RX infligée au patient. L'étude comparative, menée par Hainfield et al., entre des nanoparticules d'or de 1,9 nm de diamètre et un agent de contraste moléculaire iodé a clairement montré un gain de contraste sur une durée plus longue (tests d'imagerie d'absorption des RX *in vivo* sur la souris)<sup>5</sup>. Plus récemment, Kim et al. ont rapporté la synthèse et l'étude d'hétérodimères Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au en tant qu'agent multimodal IRM/CT. Là encore, les études réalisées en imagerie CT montrent clairement une amélioration du contraste par rapport aux agents iodés commerciaux. Son efficacité en IRM, ainsi que les tests réalisés *in vitro* sur des souris suggèrent que cet hétérodimère est un bon candidat pour la détection multimodale du cancer du foie.<sup>6</sup>

Alternativement, les alliages FePt, combinant le superparamagnétisme et l'absorption des RX par le platine, ont été envisagés par Chou et al.. Des hybrides FePt de 3, 6 et 12 nm ont été synthétisés par le procédé polyol en décomposant Pt(acac)<sub>2</sub> et Fe(CO)<sub>5</sub> entre 240 et 297°C. Puis après lavage dans l'éthanol, des anticorps de souris ont été greffés sur les particules. Les tests réalisés *in vitro* suggèrent une bonne compatibilité cellules/hybrides FePt. Les tests *in vivo* sur les souris montrent d'une part une élimination totale des particules une semaine après injection et d'autre part, que les hybrides fonctionnalisés peuvent cibler préférentiellement des cellules spécifiques largement plus exprimées dans les lésions tumorales et améliore le contraste en IRM et en CT.<sup>7</sup>

### **1-3-Avantages et inconvénients du système Bi@Fe**

Dans ce contexte, les hybrides à cœur Bi@Fe présentent de nombreux avantages, liés à leur structure de cœur originale et à leur surface fonctionnalisable.

Le bismuth absorbe les RX plus efficacement que l'iode et pourrait permettre, tout comme les agents de contraste à base d'or, d'améliorer les performances de la CT. Peu toxique et moins

cher que l'or, le bismuth est pressenti pour de nombreuses applications médicales et présente également l'avantage d'avoir une chimie de biocoordination largement documentée. Ainsi,  $\text{Bi}^{3+}$  peut se lier aux protéines (transferrine, lactoferrine) mais également aux peptides (cystéine, glutathione), cette potentialité de fonctionnalisation est un atout pour permettre une vectorisation des hybrides.<sup>8, 9</sup> Toutefois, il existe encore peu d'exemples impliquant le bismuth comme agent de contraste. Rabin et al. ont rapporté la synthèse de sulfure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) à cette fin. Ainsi, des nanoparticules de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  de forme parallélépipédique (10 à 50 nm de côté et de 3 à 4 nm d'épaisseur) ont été tout d'abord synthétisées par précipitation de citrate de bismuth et de NaS en présence de ligands thiolés. Dans un deuxième temps, les nanocristaux ont été recouverts d'un polymère, la polyvinylpyrrolidone (PVP), qui a pour effet de solubiliser les particules en milieu physiologique et de stabiliser la solution pendant des mois. Des tests *in vivo* sur des souris, ont permis de déterminer un temps de rétention dans le sang (demi-vie) de 140 min pour ces hybrides (10 min pour les composés moléculaires iodés commerciaux). Après deux mois, aucune trace de bismuth n'a pu être observée chez la souris par CT.<sup>10</sup> Une autre méthode pour obtenir des nanoparticules de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  monodisperses de 3 nm a été reprise par Ai et al., et consiste à injecter un mélange de thioacétamide et d'oléylamine dans une solution à 150 °C de neodécanoate de bismuth, d'octadécane et d'acide oléique. De même que dans l'exemple précédent, l'adsorption de la PVP à la surface des nanoparticules permet d'obtenir des hybrides IIO solubles et stables dans du sérum physiologique pendant plus d'un mois, aucune lixiviation de  $\text{Bi}^{3+}$  n'a pu être détectée par ICP-MS. Les tests *in vitro* et *in vivo* présentent un meilleur contraste par rapport à l'Iobitridol (agent de contraste iodé). La faible toxicité vis-à-vis des cellules a été mise en évidence et aucun signe de lésions n'a pu être décelé sur les principaux organes des souris à moyen termes (1 mois après injection des nanoparticules  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -PVP).<sup>11</sup>

La CT est une technique puissante mais le diagnostic est parfois rendu difficile par la présence de fortes atténuations dues à des phénomènes autres qu'une réelle anomalie physiologique (e.g. dépôts de calcium). Pour palier ce problème, le développement récent de la tomographie spectrale (CT en couleur) offre une meilleure sensibilité grâce à la distinction des seuils K de différents éléments. De plus, cette nouvelle CT permet notamment de détecter sélectivement le bismuth, comme montré dans le cas des hybrides formés de complexes de n-décanoate de bismuth encapsulés par une membrane de tensioactifs : les NanoK,<sup>12</sup> renforçant encore l'intérêt de cet élément en diagnostic.



D'autre part, et comme cité précédemment, les hybrides magnétiques à base de fer, et notamment les SPION, sont de bons agents de contraste en IRM. Sous un champ magnétique extérieur constant, ils induisent localement un champ magnétique inhomogène qui perturbe la relaxation des protons aux alentours. Ceci a pour effet de diminuer les temps de relaxation longitudinal, T1, et transversal, T2 (en fonction de la taille et de l'état de surface des SPION) et d'augmenter le contraste plus efficacement que les complexes chélates de gadolinium utilisés couramment comme agent de contraste de type T1. Cette efficacité est quantifiée en comparant les relaxivités longitudinale et transversale (respectivement  $R_1$  et  $R_2$  en  $\text{mmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) induites.  $R_i$  est inversement proportionnelle au temps de relaxation  $T_i$ .  $R_2$  peut notamment être défini selon l'équation ci-dessous, où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $M$  est la concentration molaire ( $\text{mole} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\mu_C$  est le moment magnétique de la nanoparticule,  $D$  le coefficient de diffusion des molécules d'eau,  $r$  le rayon de la nanoparticule et  $\gamma$  le rapport gyromagnétique nucléaire du proton.

$$R_2 = \frac{(\frac{64\pi}{135000})\gamma^2 N_A M \mu_C^2}{rD}$$

Ainsi, la relaxivité transversale est directement reliée au carré du moment magnétique de la nanoparticule et est inversement proportionnelle à son rayon. Le moment magnétique augmentant avec le volume de la nanoparticule (donc avec le rayon au cube), la relaxivité  $R_2$  augmente avec la taille de celle-ci.<sup>1</sup> Les tailles de SPION étudiées pour les applications *in vivo* varient entre 3 et 20 nm. Par exemple, l'effet de taille des SPION sur le temps de relaxation T2 a été étudié par Jun et al. sur des nanoparticules monodisperses de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de tailles comprises entre 4 et 12 nm synthétisées à partir de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  selon le procédé polyol. L'aimantation à saturation est dépendante de la taille et varie entre 25 et 120  $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ , ce qui induit une dépendance sur le temps de relaxation T2. Ainsi plus l'aimantation augmente plus T2 diminue et meilleur est le contraste. A 1,5 T, la relaxivité  $R_2$  augmente avec la taille et est comprise entre 78 et 218  $\text{mmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>13</sup>

Une autre approche pour améliorer le contraste et la sensibilité consiste à préparer des nanoclusters par une agglomération de petites particules magnétiques, augmentant ainsi la taille magnétique de l'objet. Ainsi, des SPION de 4 nm encapsulées dans des micelles polymériques de 17 nm d'une relaxivité initiale  $R_2$  de 25,1  $\text{mmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 1,5 T, voient leur relaxivité augmenter de presque sept fois, une fois encapsulées dans des micelles

polymériques de 75 nm.<sup>14</sup> De même la relaxivité transversale augmente avec la taille des clusters : des clusters constitués de nanoparticules d'oxyde de fer de 6,3 nm voient leur valeur de R2 doubler lorsque la taille des clusters passe de 70 à 170 nm.<sup>15</sup>

De par leur forte aimantation, les nanoparticules de fer métallique sont de bons candidats comme agent de contraste pour l'imagerie pondérée en T2. Cela dit, elles sont très instables à l'air et s'oxydent directement en magnétite, puis en maghémite. Récemment, des hybrides IIO de type cœur-coquille Fe@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> stables à l'air ont été décrits. Ces nanoparticules présentent des propriétés superparamagnétiques ou ferromagnétiques douces à température ambiante et des champs coercitifs faibles.<sup>16, 17</sup> De ce fait, les interactions dipolaires entre les nanoparticules sont faibles et permettent d'obtenir des solutions colloïdales stables dans l'eau après une fonctionnalisation de surface adéquate. Leurs valeurs d'aimantation à saturation sont évidemment plus fortes que pour les SPION, ce qui entraîne une augmentation de la relaxivité R2.

De même, la structure cristalline peut influencer R2, ainsi Lacroix et al. ont pu observer une valeur de R2 trois fois plus grande pour des hybrides Fe- $\alpha$ @Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> par rapport à Fe<sub>amorphe</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de même taille (15-16 nm).<sup>18</sup>

Ainsi, pour disposer de plateformes bimodales d'imagerie, des hybrides combinant l'absorption du bismuth et le ferrimagnétisme de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ont été développés. Comme évoqué dans le chapitre 3, Andrés-Vergés et al. ont synthétisé des cœur-coquille magnétite@oxyde de bismuth par co-précipitation de sels de fer et de bismuth. La combinaison de ces deux oxydes au sein d'un même objet offre les caractéristiques requises pour une nouvelle génération d'agents de contraste multimodaux à base bismuth pouvant potentiellement être utilisés en IRM et en CT et ouvrant la porte à la théranostique.<sup>4</sup>

En comparaison, l'ordre chimique de l'**échantillon 3-5** présenté au chapitre 3 est inversé. L'ordre chimique Bi@Fe est idéal pour une application multimodale combinant IRM et CT, la présence de fer à la surface, sous forme d'une agglomération de nanoparticules, offrant potentiellement une diminution du contraste T2 en IRM. Du point de vue de la toxicité, le bismuth faiblement toxique est idéalement placé au cœur de la particule, ainsi le relargage de Bi<sup>3+</sup> par lixiviation semble *a priori* limité. D'autre part, après fonctionnalisation et transfert dans l'eau, on peut attendre la formation d'une coquille de fer oxydée et passivante en surface de ces hybrides. L'oxyde de fer ayant pour caractéristique d'être potentiellement bien toléré par l'organisme, c'est un nouveau point en faveur du développement de cet hybride IIO pour des applications biologiques.

#### 1-4-La partie « O » des hybrides IIO

Malgré leurs avantages, l'avènement et l'utilisation de nanoparticules dans le diagnostic et le traitement des maladies exige de franchir de nombreux obstacles en termes de vectorisation, furtivité ou encore toxicité. Les prérequis pour le développement de nanohybrides destinés aux applications biomédicales sont, notamment, la nécessité de développer des méthodes simples et contrôlables pour modifier leur chimie de surface et minimiser leur toxicité, comprendre la réactivité et les changements subis par les nanoparticules *in vitro* et *in vivo* et étudier les effets à long terme sur l'organisme.<sup>19</sup>

A cet effet, de gros efforts sont actuellement fournis pour fonctionnaliser les nanomatériaux hybrides afin de les rendre solubles en milieu physiologique, améliorer la biosélectivité et la cytotoxicité. En effet, la réponse biologique aux nanomatériaux, notamment le mécanisme d'absorption cellulaire, va dépendre de nombreux paramètres incluant les propriétés physico-chimiques telles que la taille, la forme, la physico-chimie de surface mais également les interactions entre les nanoparticules et les différents types de cellules. *In vivo*, ces interactions vont être influencées, entre autres, par les protéines plasmatiques (transferrine, albumine, anticorps), les lipides, les sucres.

Dans ce contexte, nous présenterons au cours de ce chapitre notre démarche modeste pour fonctionnaliser les nanoparticules présentées dans ce manuscrit, afin tout d'abord de les rendre solubles dans l'eau.

Les ligands utilisés pour la fonctionnalisation sont des dérivés du galactose synthétisés en collaboration avec l'équipe du professeur Chung-Chen Lin à Taiwan. Les études préliminaires de fonctionnalisation de nanoparticules Fe@Rh et Co@Rh<sub>3</sub> conduites dans notre équipe par Nabil Atamena nous ont permis de sélectionner les caractéristiques idéales pour ces ligands. Alors que ces hybrides IIO, à cœur magnétique de petites tailles (<2 nm), sont à la base de l'étude sur la synthèse de nanoparticules de fer par réduction avec *i*Pr<sub>2</sub>NHBH<sub>3</sub> présentée au chapitre 2, et présentent un potentiel important pour la catalyse, nous nous focaliserons dans notre cas sur la fonctionnalisation d'un tout autre système : l'hybride IIO Bi@Fe (i.e. **échantillon 3-5**) dont la taille (150 nm), la chimie de surface sont différentes et dont les caractéristiques, comme nous venons de le voir, laissent envisager un potentiel dans le domaine biomédical.

## 2-Fonctionnalisation des hybrides IO et IIO et transfert en milieu aqueux

La synthèse directe de nanoparticules en solution aqueuse fournit des nanoobjets directement dispersés dans l'eau ce qui est une condition *sine qua non* pour toute application en milieu biologique. Cette voie de synthèse a été utilisée pour de nombreux systèmes (Au, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co, Ni, CdTe)<sup>20, 21, 22, 23 et 24</sup> mais le contrôle en taille reste limité, ce qui est contraignant pour l'obtention de nanoparticules aux propriétés bien définies (e.g. semi-conducteurs, nanoparticules magnétiques, ...). En revanche, la synthèse d'hybrides IO et IIO en solution organique par décomposition de précurseurs métal-organique conduit à des objets mieux définis en taille et en forme. Néanmoins, la couche organique hydrophobe dont ces hybrides sont recouverts doit être modifiée notamment pour permettre leur dispersion en milieu aqueux. Nous nous intéresserons donc, aux travers d'exemples marquants, aux différentes stratégies mises en œuvre pour transférer en milieu aqueux des nanomatériaux hybrides synthétisés en solution organique.

### 2-1-Synthèse directe

Il est possible d'accéder directement à des nanoparticules solubles dans l'eau en choisissant judicieusement le type de tensioactifs utilisé. Ainsi, Thanh et al. ont pu synthétiser des nanoparticules de cobalt en décomposant thermiquement Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> dans le toluène en présence d'un peptide capable à la fois de contrôler la taille et la forme des nanoparticules mais aussi de permettre leur transfert dans l'eau sans fonctionnalisation ultérieure.<sup>25</sup> Le même groupe a par la suite développé la synthèse *one-pot* de nanoparticules de Co ou de γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par décomposition thermique de Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> ou Fe(CO)<sub>5</sub> respectivement dans le 1,2-dichlorobenzène et le dioctyléther en présence d'un polymère dont la solubilité est dépendante de la température. Ainsi, ce dérivé du poly(N-isopropyl-co-t-butylacrylamide) est soluble à chaud dans les solvants organiques et facilite la synthèse de nanoparticules monodisperses. En revanche, lorsque la solution colloïdale est refroidie en dessous d'une température critique le polymère devient hydrophile et les nanoparticules précipitent. Le solvant organique peut alors directement être remplacé par de l'eau et permettre l'obtention d'une solution colloïdale stable dans des conditions normales de température (< 37 °C).<sup>26</sup>

Au sein, de notre équipe des nanoparticules de Ru et de Pt solubles dans l'eau ont pu être obtenues par réduction sous pression de dihydrogène de précurseur organométallique dans le THF en présence de PTA (fig. 4-1). La coordination de l'atome de phosphore à la surface des nanoparticules de Ru ou Pt permet, après retrait du THF et ajout d'eau, l'obtention de solution colloïdale.<sup>27</sup>



Figure 4-1: Synthèse directe de nanoparticules monodisperses de Ru et Pt solubles dans l'eau

L'obtention par synthèse directe de nanoparticules solubles dans l'eau est une méthode attrayante mais n'est envisageable que pour certains systèmes. Dans la majorité des cas, le transfert de nanoparticules n'est possible qu'en modifiant la couche organique après synthèse.

## 2-2-Transfert par modification des ligands de surface

Comme nous avons pu le voir au travers de nombreux exemples, l'acide oléique est un ligand largement utilisé pour la synthèse et la stabilisation de cœurs métalliques et d'oxydes métalliques en phase organique. Récemment, Herranz et al. ont proposé de modifier les ligands hydrophobes passivant la surface de nanoparticules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  après synthèse, en oxydant la double liaison de l'acide oléique par le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ). Les nanoparticules ainsi modifiées comportent des groupements acides en surface assurant la dispersion en milieu aqueux et permettant une fonctionnalisation ultérieure par réaction entre ces groupements acides carboxyliques et des amines (fig. 4-2).<sup>28</sup>

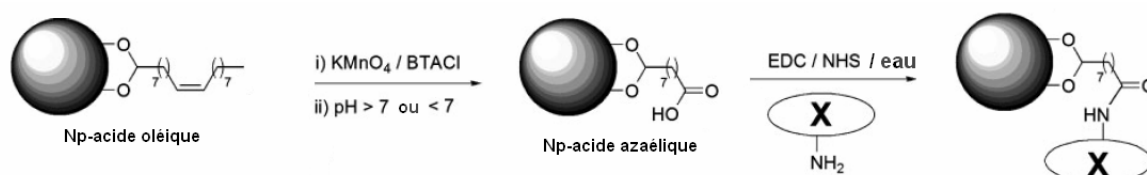


Figure 4-2 : Transfert dans l'eau de nanoparticules d'oxyde de fer par oxydation des ligands acide oléique à la surface suivie de leur fonctionnalisation dans l'eau.

Cette technique pourrait être étendue à d'autres cœurs oxyde. C'est une alternative aux approches d'échange et d'addition de ligands communément utilisées pour le transfert de nanoparticules en phase aqueuse, que nous allons présenter par la suite.

### 2-3-Transfert par échange de ligands

La stratégie de transfert dans l'eau par échange de ligands tire parti de l'équilibre rapide qui s'établit entre les ligands liés à la surface des nanoparticules et les ligands en solution. Ce processus permet de remplacer les tensioactifs originels par des ligands ou des polymères ayant une meilleure affinité pour la nanoparticule et dotés d'une partie hydrophile assurant le transfert en milieu aqueux (Cf. Chap. 1 § 2-3).

Les groupements acide carboxylique ont une bonne affinité pour les oxydes métalliques et notamment les oxydes de fer,<sup>29</sup> cette affinité est meilleure dans le cas d'une accroche bidentate. Ainsi, Chen et al. ont remplacé l'acide oléique recouvrant les nanoparticules d'oxyde de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  par le ligand DMSA ( $\text{HOOC-CH(SH)-CH(SH)-COOH}$ ). Alors que les groupements acides se substituent aux ligands d'origines, une double couche se forme par réactions intermoléculaires (formation de ponts disulfure entre les molécules de DMSA), ce qui contribue à la stabilité de la couche organique nouvellement formée. Les groupements carboxylates orientés vers l'extérieur facilitent le transfert des particules dans l'eau et permettent également une fonctionnalisation ultérieure (fig. 4-3).<sup>30</sup>

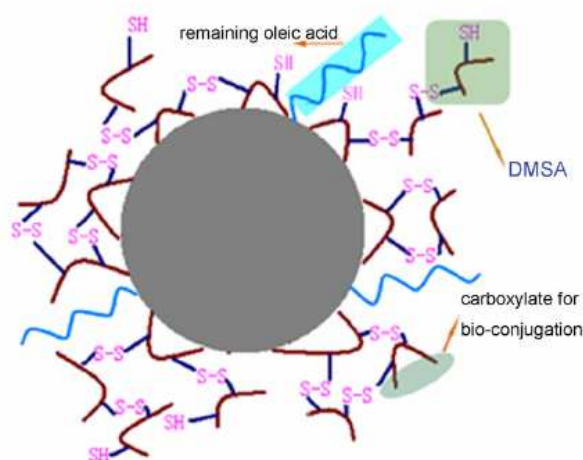


Figure 4-3 : Echange de ligands acide oléique par le DMSA à la surface de nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .<sup>30</sup>

Les ligands fonctionnalisés par des thiols qui présentent une énergie de liaison forte à la surface des métaux tels que Au, Ag, Pt, Pd, ..., sont couramment utilisés pour le transfert des nanoparticules. Ainsi, Kumagai et al. ont décrit la synthèse d'hybrides IIO  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@Au}$  stabilisés par les ligands oleylamine et acide oléique issus de la synthèse. Ces tensioactifs hydrophobes sont échangés par des ligands thiolés dérivés du polyéthylène glycol (MeO-PEG-SH,  $M=2000\text{ g.mol}^{-1}$ ) ce qui permet le transfert de ces hybrides en milieu aqueux.<sup>31</sup>

Les nanocristaux semi-conducteurs présentent un potentiel certain pour des applications dans le domaine biomédical (détection, imagerie, ...) <sup>32</sup> et sont couramment synthétisés à haute température en présence d'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) ou de trioctylphosphine (TOP). Afin de solubiliser ces particules dans l'eau, l'échange de ligands par des molécules hydrophiles comme les acides mercaptocarboxylique ( $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n\text{-COOH}$   $n=1-15$ ) est courant (fig. 4-4). De même l'utilisation de molécules naturelles comme des peptides composés de motifs cystéine (acide aminé comportant une fonction thiol) a été expérimentée avec succès.<sup>33,</sup>

<sup>34</sup> Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, l'échange de ligands par des molécules organosilylées pour former une couche de silice protectrice et biocompatible est également envisageable (cf. fig. 4-4 et chap. 1 § 3-3-2-3).<sup>35</sup> Toutefois dans le cas des QD, l'interaction directe de ligands avec la surface des nanoparticules provoque, dans la plupart des cas, une altération du rendement quantique.

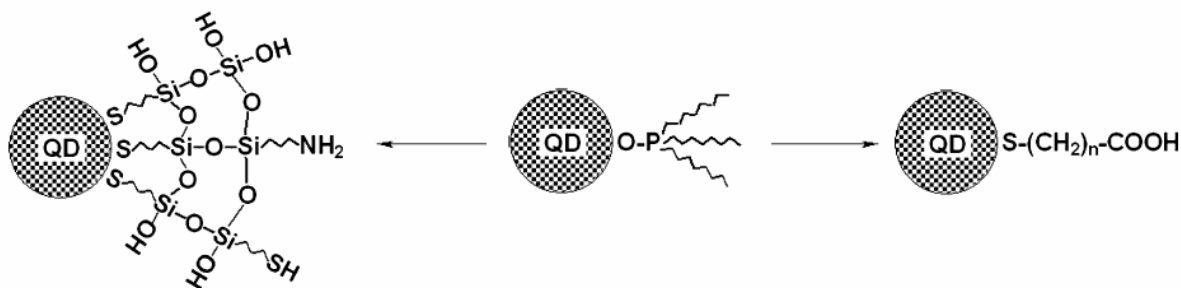


Figure 4-4 : Schéma d'échange des ligands TOPO à la surface de nanocristaux semi-conducteurs par des espèces organosilylées ou des acides mercaptocarboxyliques.<sup>35</sup>

C'est pourquoi, Kim et al. ont développé un polymère oxyde de phosphine substitué par des groupements poly(éthylèneglycol) (PEG, voir fig. 4-5), les nanoparticules semi-conductrices CdSe/ZnS ainsi fonctionnalisées conservent leur propriétés de luminescence. De plus, ce polymère permet également le transfert d'autres types de nanoparticules (Au, Pd,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en solution aqueuse.<sup>36</sup> Plus récemment, Na et al ont décrit la synthèse de ligands oxyde de phosphine-PEG par simple réaction de  $\text{POCl}_3$  et PEG et ont réalisé avec succès l'échange de

ligands à la surface de diverses nanoparticules synthétisées en solution organique ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}$  et  $\text{TiO}_2$ ) et leur transfert dans l'eau.<sup>37</sup>



Figure 4-5 : Polymère oxyde de phosphine PEGylé.<sup>36</sup>

Les groupements phosphate et phosphonate ont également la capacité de se lier avec le même type de nanoparticules oxyde métallique que les ligands oxydes de phosphine cités préalablement et sont de bons groupements d'accroche pour les oxydes de fer. Ainsi, Daou et al. ont développé des dendrons PEGylés comportant des groupements phosphonate capables de fonctionnaliser et stabiliser des nanoparticules d'oxyde de fer en milieu aqueux.<sup>38</sup>

D'autres types d'accroches existent pour fonctionnaliser la surface de SPION pour des applications biomédicales (dopamine, silane,...).<sup>39</sup>

De nombreuses molécules ont été développées pour le transfert en milieu aqueux par échange de ligands. Cependant il n'existe pas de méthode universelle, l'efficacité de ce mode de transfert est dépendant de la nature de la nanoparticule et des ligands présents à sa surface, c'est pourquoi le ligand substituant doit être développé en conséquence. L'un des inconvénients de cette technique est que l'échange par un ligand plus coordinant peut affecter la chimie de surface de la nanoparticule, dans certains cas, un transfert par addition de ligands sera privilégié pour ne pas modifier les propriétés des nanoobjets.

## 2-4-Transfert par addition de ligands

Le transfert par addition de ligands, également évoqué au chapitre 1 (§ 2-3), consiste à modifier la surface des nanoparticules tout en conservant les ligands issus de la synthèse. Ainsi, une première approche consiste à utiliser des polymères synthétiques hydrosolubles qui pourront s'adsorber sur les nanoparticules de façon non covalentes : la polyvinylpyrrolidone PVP,<sup>40</sup> le poly(acétate de vinyle) PVA,<sup>41</sup> sont quelques exemples parmi d'autres (cf. revue<sup>42</sup>).



Une technique originale proposée par Wang et al. consiste à modifier la surface de nanoparticules par addition de  $\alpha$ -cyclodextrine (oligosaccharide cyclique). La formation de complexes hôte-invité entre les macromolécules cycliques hydrophiles et les ligands acide oléique présents à la surface de la nanoparticule d'Ag (ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) permet la dispersion des nanoparticules en phase aqueuse (fig. 4-6).<sup>43</sup>

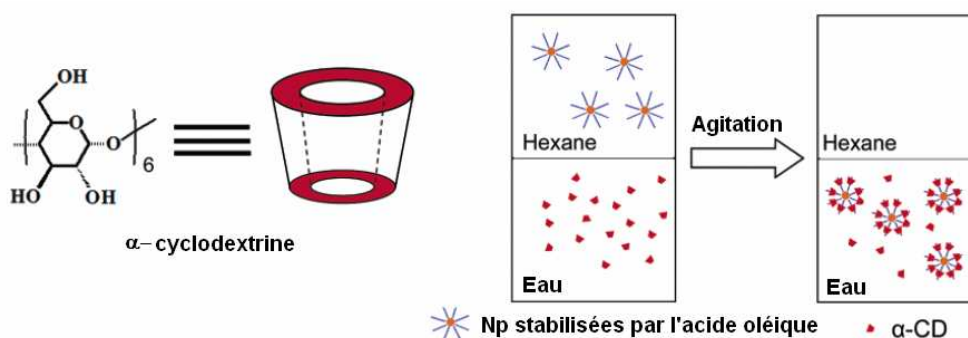


Figure 4-6 : Représentation schématique de l' $\alpha$ -cyclodextrine et de son action sur les nanoparticules passivée par l'acide oléique en milieu biphasique.<sup>43</sup>

Plus généralement, l'addition de ligands met en jeu la partie hydrophobe (chaînes carbonées) des ligands issus de la synthèse pour former, après addition de ligands ou de polymères, une double couche par interaction hydrophobe-hydrophobe, la solubilité en phase aqueuse étant engendrée par les parties hydrophiles orientées vers l'extérieur. Cette approche est prometteuse, notamment dans le cas des nanocristaux semi-conducteurs, puisqu'il n'y a pas d'interactions directes supplémentaires avec les atomes de surface, les propriétés de luminescence ne sont alors pas altérées (fig. 4-7)

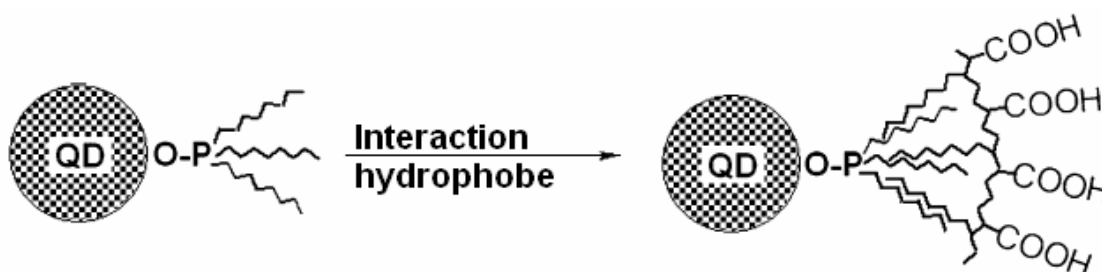


Figure 4-7 : Schéma d'encapsulation de nanocristaux semi-conducteurs(QD) par interaction hydrophobe entre les ligands TOPO à la surface et des polymères à longues chaînes alkyles.<sup>35</sup>

Zhang et al. ont développé une méthode pour fonctionnaliser des QD de CdTe synthétisés dans l'eau sans en affecter les propriétés. Ainsi, les QD obtenues dans l'eau ont une couche organique recouverte d'acide 3-mercaptopropionique. Les fonctions carboxylates orientées vers l'extérieur sont dans un premier temps fonctionnalisées par le bromure de diméthylldioctadécylammonium permettant le transfert des QD dans le chloroforme. Dans une deuxième étape, l'addition de tensioactifs à longues chaînes alkyles permet la formation d'une double couche et le retour des QD en phase aqueuse. Le type de tensioactif utilisé permet de faire varier les fonctions chimiques à la surface des nanocristaux semi-conducteurs (fig. 4-8).<sup>44</sup>

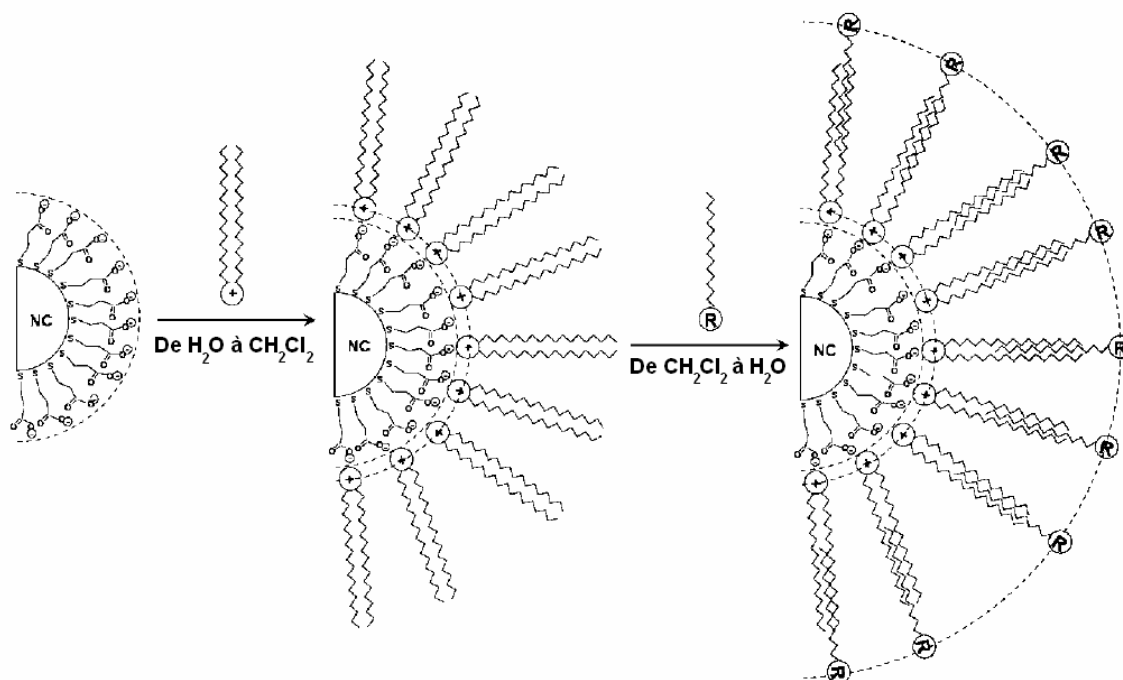


Figure 4-8 : Schéma de la fonctionnalisation de nanocristaux semi-conducteurs CdTe modifiés par un bromure de diméthylldioctadécylammonium. Avec **R** le groupement fonctionnel de divers tensioactifs.<sup>44</sup>

L'addition de ligands peut permettre également le transfert dans l'eau de nanoobjets possédant des chimies de surface différentes. Ainsi, Kim et al. ont pu transférer en milieu aqueux l'hétérodimère Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au stabilisé initialement par l'oleylamine. Pour ce faire, l'hybride IIO a été modifié par l'adjonction de polymère poly(DMA-*r*-mPEGMA-*r*-MA) comportant des chaînes carbonées hydrophobes capables d'interagir par liaison de Van Der Waals avec les ligands d'origine pour former une double couche et des parties PEG hydrophiles (fig. 4-9).<sup>6</sup>

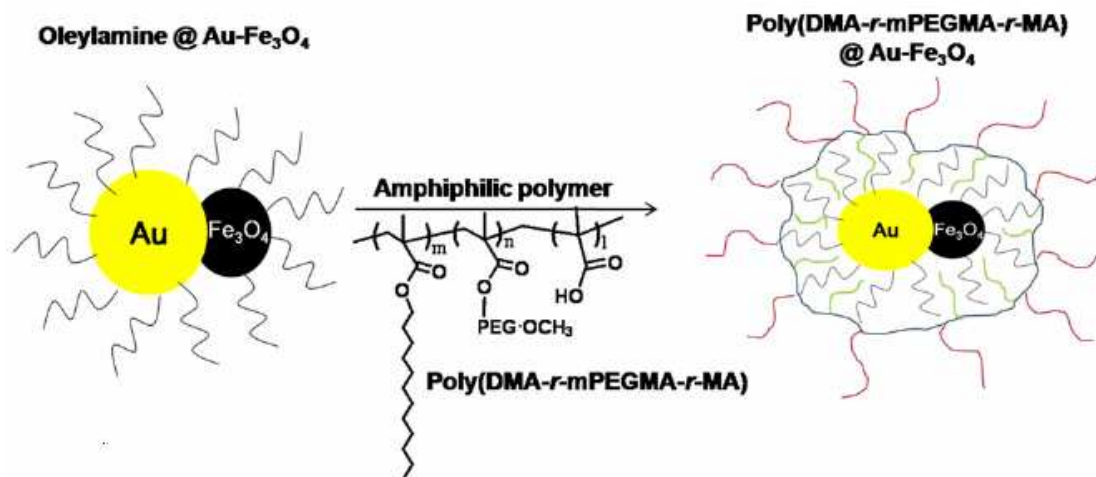


Figure 4-9 : Transfert en phase aqueuse d'hétérodimères Au-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> par adsorption de poly(DMA-r-mPEGMA-r-MA).<sup>6</sup>

La formation d'une double couche entre des chaînes hydrophobes n'est pourtant pas une méthode universelle pour le transfert en phase aqueuse. En effet, dans certains cas, les interactions hydrophobe-hydrophobe ne sont pas le moteur de l'adsorption de ligands et d'autres mécanismes doivent être considérés comme la formation de liaisons covalentes entre les ligands ou de liaisons hydrogènes avec les groupements à la surface de la particule. Ainsi, au sein de notre équipe, Rubio-Garcia et al. ont synthétisé des nanoparticules de ZnO hydrophobes stabilisées par de l'oleylamine. Une série de ligands anionique et cationique à longues chaînes alkyles (C<sub>12</sub>) a été évaluée pour la formation d'une double couche avec l'oleylamine, mais aucun ligand n'a permis le transfert des nanoparticules dans l'eau suggérant l'absence d'interactions de Van Der Waals. Un transfert efficace n'a pu être réalisé que par l'adsorption d'acide glycolique éthoxylate d'éther CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH (avec m=11-13 et n = 2, 5 ou 10). La caractérisation de la couche organique par DLS (*Dynamic Light Scattering*), mesure du potentiel zeta et expérience RMN (DOSY et NOESY) confirme la formation d'une double couche organique composée du ligand originel et du ligand à base acide glycolique et suggère fortement une interaction spécifique entre ce dernier et la surface de la particule.<sup>45</sup>

De par les interactions qu'elle met en jeu, la méthode par addition de ligands possède le double avantage de : 1) pouvoir transférer en milieu aqueux de nombreux systèmes hydrophobes en utilisant des tensioactifs ou des polymères commerciaux et donc ne nécessite pas la conception de ligands spécifiques comme c'est le cas pour le transfert par échange de

ligands. 2) conserver les propriétés des hybrides IO et IIO ainsi fonctionnalisés. Toutefois, comme nous l'avons vu dans ce dernier exemple, l'adsorption des ligands n'est pas simplement régit par les interactions hydrophobes et n'est parfois pas aussi direct que ce que la littérature laisse présager.

Comme nous avons pu le voir tout au long du paragraphe 2, les dérivés du poly(éthylène glycol) (PEG) sont largement utilisés pour améliorer la solubilité des nanomatériaux en phase aqueuse. En plus d'augmenter l'hydrophilie des hybrides, le PEG empêche aussi les interactions non spécifiques avec d'autres molécules (e.g. les protéines). Les propriétés du PEG permettent une meilleure furtivité vis-à-vis des macrophages et allongent le temps de circulation dans l'organisme.<sup>46</sup> Les glucides tout comme le PEG, ont également la capacité de minimiser certaines interactions spécifiques et leurs réponses immunitaires associées. Cette famille de biomolécules est importante dû à son abondance dans notre organisme, c'est pourquoi nous évoquerons particulièrement ce type de fonctionnalisation organique.

### **3-Intérêt des glucides et choix du type de fonctionnalisation**

Fonctionnaliser des hybrides IO et IIO par des glucides ou des polymères naturels présente de multiples avantages. En effet, les glucides recouvrent la membrane extérieure de la plupart des cellules. Ils sont responsables de la communication entre les cellules, sont impliqués dans les processus de biorecognition mais également dans les processus d'infection par des virus ou des bactéries. Les cellules ont également besoin de sucres pour survivre. Cette caractéristique devrait faciliter l'absorption des hybrides fonctionnalisés avec des glucides par rapport à des nanomatériaux recouverts de polymères non naturels (i.e. PEG), et donc accroître la biocompatibilité des hybrides et/ou faciliter leur vectorisation.

Les polymères naturels les plus couramment utilisés sont entre autres, le dextran,<sup>47</sup> qui est un polysaccharide à la fois biocompatible, biodégradable et qui augmente le temps de rétention dans l'organisme. Mais aussi d'autres polymères hydrosolubles, le chitosane,<sup>48</sup> l'alginate,<sup>49</sup> ... Les mono et polysaccharides sont également très solubles dans l'eau et sont ainsi capables de stabiliser des nanomatériaux fonctionnels dans un milieu physiologique.<sup>50</sup>

Pour ces raisons, les hybrides IIO et IO biofonctionnalisés avec des glucides (GlycoNanoParticles GNP) offrent un fort potentiel en nanomédecine, notamment pour l'étude des interactions spécifiques entre protéines et glucides.<sup>51</sup>

Il est également possible d'ajuster la vectorisation des GNP en modulant le type de glucide présent à la surface de la nanoparticule ce qui est un atout précieux pour l'imagerie médicale. Ainsi, Marradi et al. ont conçu des nanoparticules d'or de 2-4 nm servant de plateformes multifonctionnelles pour l'imagerie multimodale. Ces nanoparticules d'or sont recouvertes à la fois d'agent de contraste à base de gadolinium et de ligands dérivés de glucides. Il apparaît que le type de sucre influence l'environnement autour de l'atome paramagnétique de Gd et contribue dans certains cas à améliorer la relaxivité par rapport aux agents de contrastes commerciaux. Ainsi, les GNP à base glucose présente les même valeurs de relaxivité R1 et R2 que le Dotarem® alors que les GNP à base galactose et lactose sont plus efficaces. La stéréochimie des sucres, notamment l'orientation des groupements hydroxy vis-à-vis de l'ion métallique aurait un impact sur l'échange de molécules d'eau avec la solution. Les dosages MTT (dosage colorimétrique des cellules vivantes) réalisés sur la lignée de cellules tumorales GL261 exposées aux GNP ne montrent pas de cytotoxicité. L'étude *in vivo* opérée sur des souris, montre également que les GNP à base de glucose peuvent passer la barrière hémato-encéphalique et améliorer le contraste dans la zone tumorale. Par contre les GNP à base lactose sont préférentiellement concentrées dans le foie. Cette étude complète met en lumière l'aspect multifonctionnel des glucides, capables à la fois d'améliorer la biocompatibilité, la solubilité en milieu physiologique, de moduler la biodistribution et dans ce cas précis de présenter un effet synergique avec l'agent de contraste à son voisinage.<sup>52</sup>

De par la méthode de synthèse, les ligands passivant la surface des hybrides BiFe (échantillons 3-3, 3-4 et 3-5) présentés au chapitre 3 sont des amines hydrophobes mais ne comportant pas de longue chaînes alkyles ce qui empêche toute fonctionnalisation par addition de ligands. En revanche, ces amines sont labiles et pourront aisément être remplacées par des ligands présentant une accroche plus forte. Dans ce contexte, la stratégie par échange de ligands sera privilégiée. Concernant le type de ligands, l'utilisation de dérivés de glucides, de par leur grande variété et compatibilité est une voie intéressante. Afin d'améliorer la solubilité fournie par la terminaison sucre, la combinaison, dans un même ligand, de PEG et de glucide pourrait également s'avérer prometteuse pour transférer des nanoparticules en milieu aqueux.<sup>53, 54</sup> Cette approche est actuellement étudiée au sein du groupe sur d'autres

systèmes hybrides. Dans le paragraphe suivant, nous décrirons les premiers résultats obtenus en collaboration avec Nabil Atamena sur le transfert en solution aqueuse d'hybrides  $\text{Co@Rh}_3$  à l'aide de ligands PEG-glucide.

## **4-Synthèse de glucides et tests de solubilité des hybrides BiFe**

Les tests préliminaires réalisés visent à déterminer les caractéristiques nécessaires aux ligands PEG-glucide pour la solubilisation d'hybrides IIO en phase aqueuse.

### **4-1- Etude préliminaire**

Notre équipe a collaboré avec le Professeur Lin de l'Université Tsing Hua à Taïwan afin de transférer les nanoparticules hybrides  $\text{Co@Rh}_3$  et  $\text{Fe@Rh}_3$  de Nabil Atamena en milieu aqueux. De par leur petite taille ( $< 3 \text{ nm}$ ) et leur surface couverte de ligands amine labile (tétraméthylpipéridine) ces nanoparticules étaient de bonnes candidates pour tester l'efficacité des ligands. Ces derniers, synthétisés dans l'équipe du Pr. Lin sont dérivés du galactose et sont composés d'une tête coordinante choisie en fonction de la surface de la nanoparticule (ici le Rhodium), d'un espaceur, PEGylé ou non. La photographie ci-dessous (fig. 4-10), illustre les tests préliminaires de transfert en milieu aqueux réalisés. Suivant le type de ligand utilisé, les nanoparticules  $\text{Co@Rh}_3$  forment soit une solution colloïdale stable (à gauche et à droite) soit un précipité (au centre). La différence entre les échantillons 1 et 2 ne provient que du type d'espaceur synthétisé étant donné qu'ils possèdent la même fonction terminale amine. Un espaceur PEGylé est donc nécessaire pour assurer une stabilisation suffisante des nanoparticules dans l'eau. Si on considère les échantillons 1 et 3, les fonctions coordinantes amine et thiol ont, toutes deux, une affinité suffisante avec la surface des nanoparticules pour permettre leur solubilité. Malheureusement, les hybrides  $\text{Co@Rh}_3$  sont trop sensibles et après une courte exposition à l'air ils s'oxydent et précipitent ce qui limite leur utilisation.

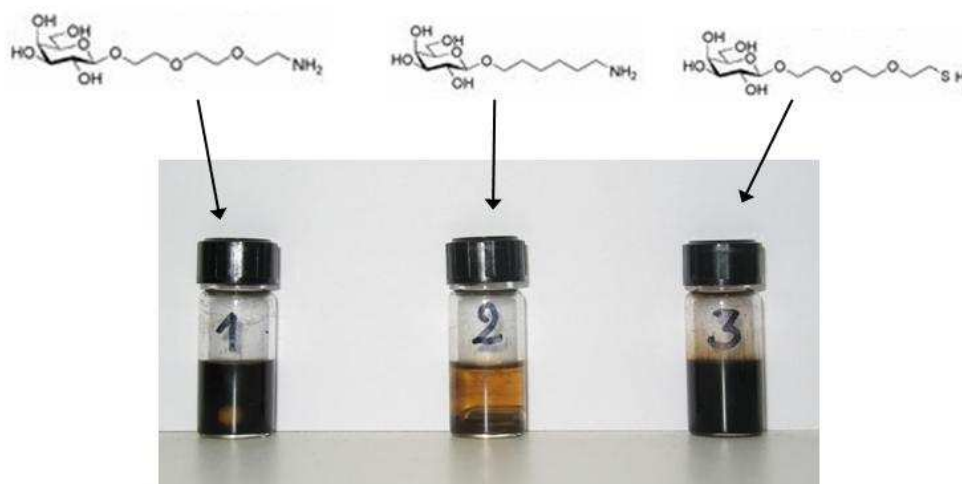


Figure 4-10 : Photographie des solutions de nanoparticules de  $\text{Co@Rh}_3$  fonctionnalisées avec les ligands dérivés du galactose correspondants

Dans ce contexte, comme nous disposons maintenant d'un système BiFe stable vis-à-vis de l'oxydation, nous avons réalisé des tests de solubilité et dans une moindre mesure des propriétés magnétiques sur les hybrides BiFe décrits dans le chapitre 3 en présence de ligands PEG-glucide capables de s'accrocher de façon covalente à la surface des NPs. De tous les hybrides BiFe synthétisés lors de cette thèse, l'**échantillon 3-5** est celui dont les propriétés et l'ordre chimique sont les plus à même de répondre aux critères d'agent de contraste multimodal. Forts des premiers résultats obtenus sur le système  $\text{CoRh}_3$ , nous avons réfléchi à de nouveaux ligands PEG-glucide pour le transfert de l'**échantillon 3-5** en milieu aqueux.

## 4-2-Synthèse de glucides dérivés du galactose

L'expertise et l'accueil du Professeur Lin et de son équipe au sein de leur laboratoire nous ont permis de synthétiser trois ligands dérivés du galactose (fig. 4-11). Ceux-ci sont composés d'une tête fonctionnelle dont l'affinité avec la surface de l'hybride Bi@Fe permettra l'échange de ligands et son ancrage, d'un espaceur de type PEG dont la longueur peut être modulée et d'une partie glucide, à l'extrémité de cet espaceur: le galactose, identique à celui utilisé sur les systèmes  $\text{Co@Rh}_3$  et  $\text{Fe@Rh}_3$ .

Afin de substituer les ligands amines présents à la surface des hybrides, notre choix s'est porté sur la conception de ligands dotés de têtes fonctionnelles acide carboxylique ou disulfure. Ces

groupements chimiques sont en effet des ligands plus forts que les amines à la surface du fer. Nous avons privilégié le groupement disulfure au détriment d'un simple thiol d'une part parce que ce ligand est issu d'une synthèse multiétapes dont la réduction finale du disulfure aurait considérablement fait baisser le rendement global. De plus, la fonction disulfure est connue pour réagir par addition oxydante sur un métal, de ce fait il ne nous est pas paru nécessaire de synthétiser le ligand thiol.

Un espaceur de structure PEG permet une meilleure solubilité dans l'eau comme nous l'avons observé préalablement sur le système Co@Rh<sub>3</sub>. Deux types d'espaceurs ont été synthétisés (3 ou 6 motifs PEG). La longueur de l'espaceur PEG étant un paramètre important de la stabilité d'une solution colloïdale de nanoparticules,<sup>55</sup> il nous a paru important de tester des espaceurs plus longs dans le cas des hybrides Bi@Fe compte tenu de la taille et de la densité de leur cœur inorganique.

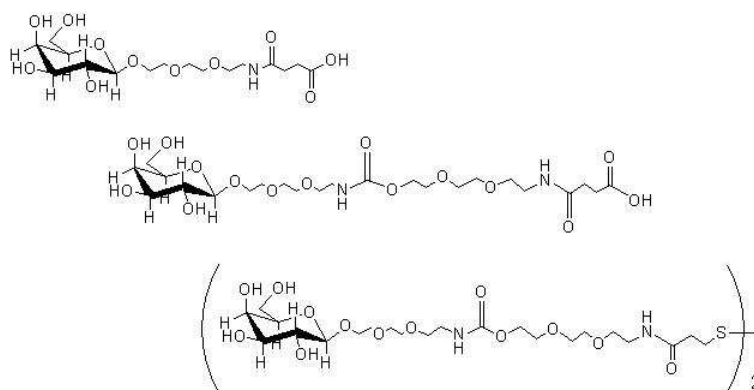


Figure 4-11 : Les ligands dérivés du galactose. De haut en bas : échantillons 4-1, 4-2 et 4-3

#### 4-2-1 Synthèse de l'échantillon 4-1

La synthèse de l'échantillon 4-1 est réalisée selon le schéma réactionnel ci-dessous (fig. 4-12). Le D-galactose (**1**) est acétylé par l'anhydride acétique (Ac<sub>2</sub>O) dans la pyridine à température ambiante pour donner le D-galactose protégé (**2**). Après purification par chromatographie sur colonne, la réaction de (**2**) avec le bromure d'hydrogène dans l'acide acétique glacial et sous atmosphère inerte permet de substituer le groupement acétate le plus activé positionné en  $\alpha$  de l'oxygène du cycle pour obtenir le galactose protégé et bromé (**3**). Parallèlement, l'espaceur (**5**) est préparé à partir de triéthylène glycol (**4**) par substitution d'un



groupe hydroxy par le chlorure de méthanesulfonyl lui-même substitué, dans une seconde étape, par l'azoture de sodium ( $\text{NaN}_3$ ) dans l'éthanol au reflux.

L'espaceur (**5**) et le galactose sont couplés sous atmosphère inerte en présence de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et de desséchant (Drierite) dans le dichlorométhane (DCM) par une réaction de Koenigs-Knorr. La condensation est assistée par le groupe acétate en C2 et conduit à l'obtention d'un seul isomère (**6**) avec l'espaceur en position équatoriale. La déprotection de la partie galactose de (**6**) est effectuée à température ambiante par le méthanolate de sodium ( $\text{MeONa}$ ) dans le méthanol ( $\text{MeOH}$ ). Le composé (**7**) résultant est purifié, puis dissous dans le  $\text{MeOH}$  fraîchement distillé. Le groupe azido est alors réduit en amine à température ambiante par hydrogénation catalysée au palladium sur charbon. L'intermédiaire (**8**) obtenu est purifié et l'attaque nucléophile de l'amine terminale sur l'anhydride succinique dans le diméthylformamide (DMF) en présence de triéthylamine ( $\text{NEt}_3$ ) conduit après purification à l'échantillon **4-1**.

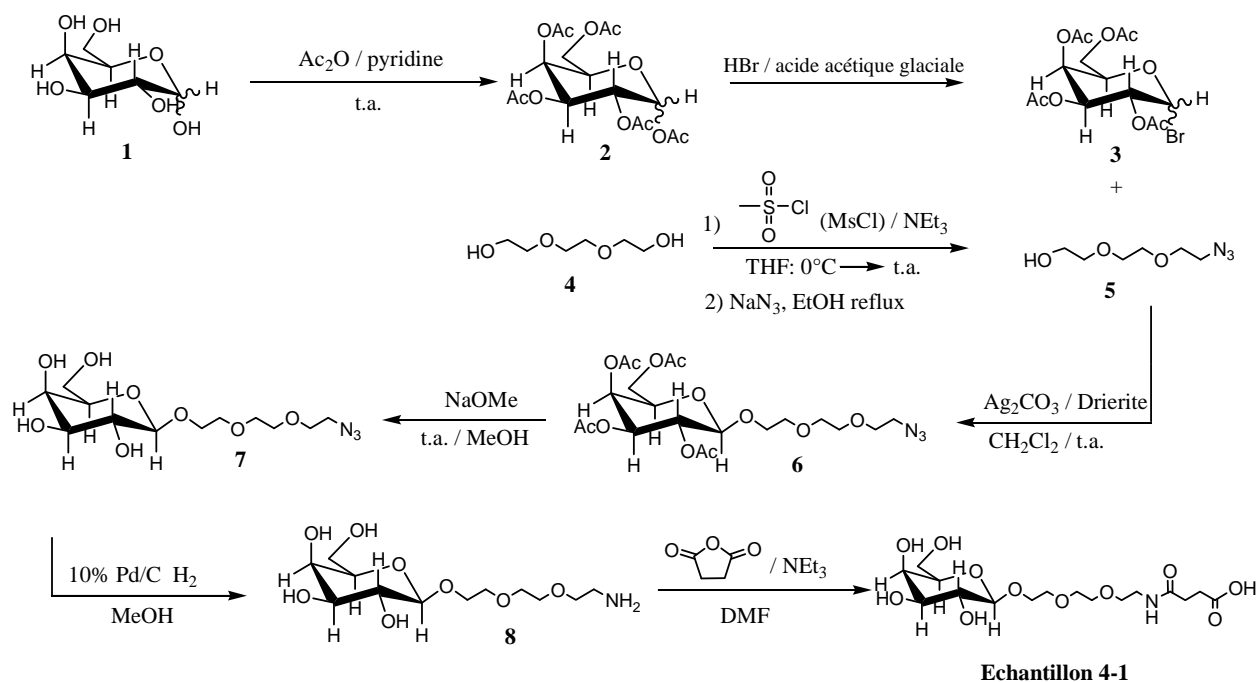


Figure 4-12 : Schéma réactionnel de la synthèse multi étapes de l'échantillon **4-1**

#### 4-2-2- Synthèse de l'échantillon 4-2

L'échantillon 4-2, comprenant une tête fonctionnelle acide et un espaceur plus grand que dans l'échantillon 4-1 précédemment décrit, a été synthétisé selon le schéma réactionnel ci-dessous (fig. 4-13). Afin d'augmenter la taille de l'espaceur, un motif PEGylé supplémentaire est additionné au dérivé sucré (8). Ainsi, le chlorure de 4-nitrobenzoyl réagit avec l'espaceur (5) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de  $\text{NEt}_3$ , pour former un intermédiaire (9). Celui-ci va réagir avec le dérivé galactose aminé (8) pour former, après départ de nitrobenzène, le dérivé triazide (10). Après purification, (10) est dissous dans le méthanol et hydrogéné à l'aide de palladium sur charbon. Le dérivé galactose aminé (11) est purifié et couplé à l'anhydride succinique dans le DMF en présence de  $\text{NEt}_3$  pour conduire, après purification, à l'échantillon 4-2.

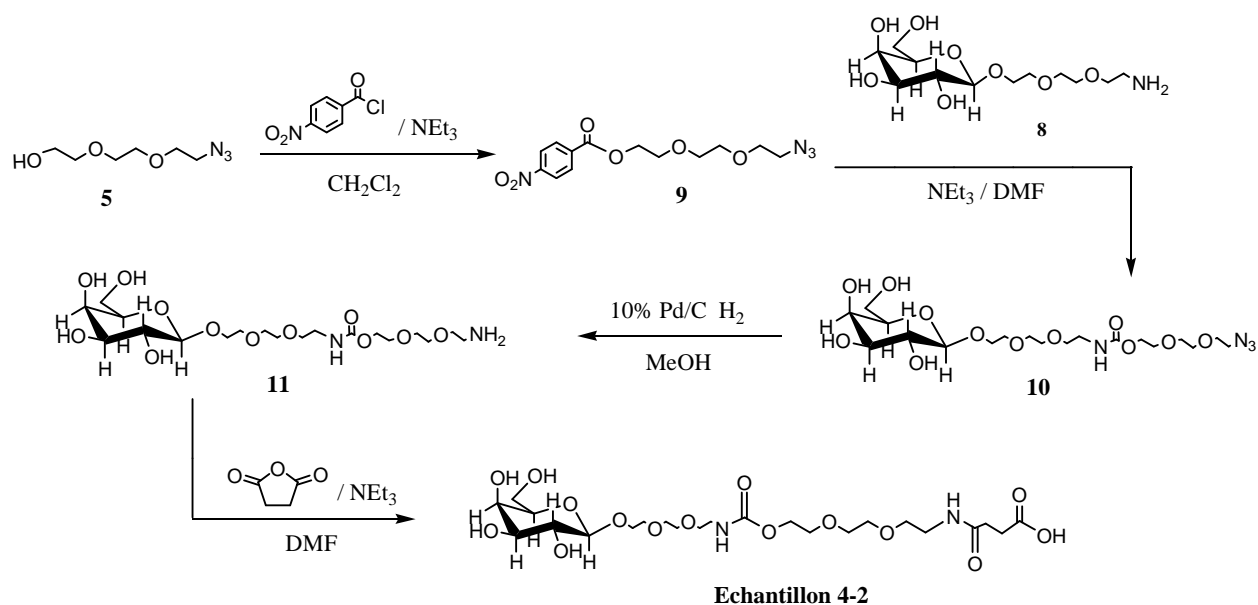


Figure 4-13 : Schéma réactionnel de la synthèse multi étapes de l'échantillon 4-2

### 4-2-3-Synthèse de l'échantillon 4-3

La synthèse de l'échantillon 4-3 passe par la conception d'un espaceur disulfure. Ainsi, les fonctions acides de l'acide 3,3-dithiopropionique (**12**) sont fonctionnalisées par la N-hydroxysuccinimide par condensation dans le DCM pour former le composé (**13**). Après purification, le dérivé galactose (**11**) est couplé à (**13**) par une attaque nucléophile pour conduire à l'échantillon 4-3.

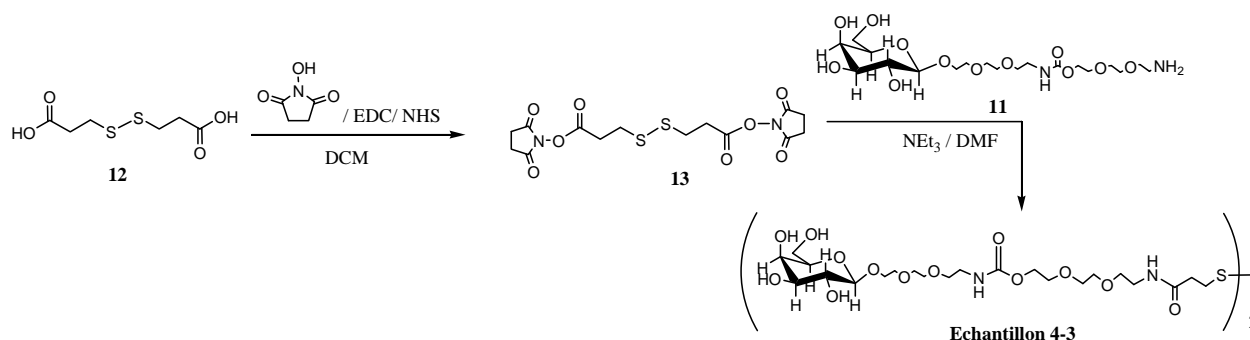


Figure 4-14 : Schéma réactionnel de la synthèse multi étapes de l'échantillon 4-3

### 4-3-Tests de solubilité de l'hybride BiFe

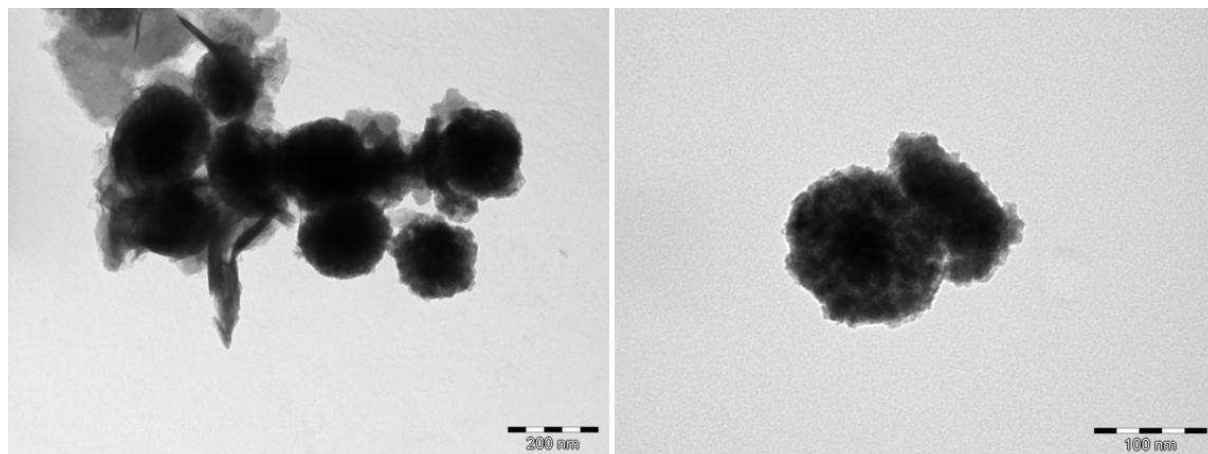
L'échantillon 3-5, est composé de nanosphères hydrophobes d'un diamètre moyen estimé à 150 nm. La taille des objets ainsi que la masse volumique du bismuth (9,79 g.cm<sup>-3</sup>) suggère que l'obtention d'une solution colloïdale stable après transfert dans l'eau n'est pas triviale.

#### 4-3-1-Transfert dans l'eau

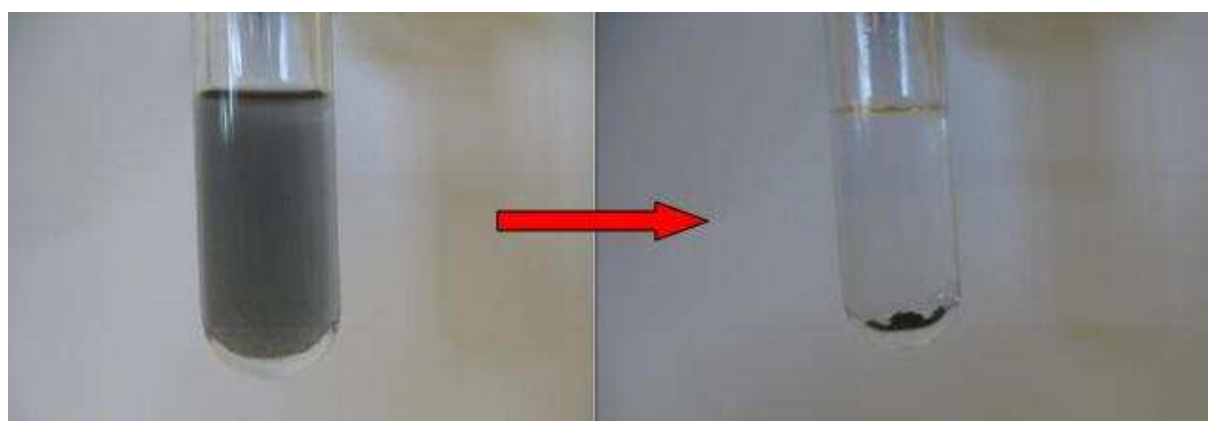
Dans tout les cas, le transfert des particules en milieu aqueux s'effectue de la façon suivante : dans une première étape, l'échantillon 3-5 et le ligand sont pesés dans un tube en verre. Puis un mélange d'eau distillée et de méthanol, moins polaire, est ajouté (environ 5 mL en tout). La solution est dispersée 20 min à l'aide d'un bain à ultrasons, une solution colloïdale noire est obtenue. La solution est centrifugée conduisant à un précipité noir de particules et un

surageant incolore et limpide. Ce dernier est retiré afin d'éliminer l'excès de ligands et le méthanol. Les particules sont redispersées dans l'eau distillée et la solution est centrifugée de la même manière pour éliminer l'excès de ligands dérivés du galactose. Enfin, après redispersion dans l'eau distillée à l'aide du bain à ultrasons, la solution colloïdale noire est laissée à décanter jusqu'à précipitation totale des GNP. Suivant le type de ligands utilisé (i.e. **échantillons 4-1, 4-2, 4-3**) les hybrides obtenus seront nommés par commodité **GNP 4-1, GNP 4-2** et **GNP 4-3**.

Des grilles de microscopie ont été préparées à partir des solutions colloïdales. Ci-dessous, des images MET de l'échantillon **GNP 4-2** illustrent la morphologie finale des objets après passage en milieu aqueux (fig. 4-15).



*Figure 4-15 : Clichés MET de l'échantillon **GNP 4-2***



*Figure 4-16 : Photographie de la solution colloïdale de **GNP 4-1**, avant et après précipitation*

Quelles que soient les GNP considérées, la précipitation s'avère inévitable et les ligands utilisés ne permettent pas la formation de solution colloïdale stable sur le long terme : voir les

photographies avant et après précipitation de **GNP 4-1** à titre d'illustration (fig. 4-16, ci-dessus). Toutefois, le temps de précipitation varie selon le type de fonctionnalisation envisagée sur l'échantillon **3-5** (cf. tableau 4-17). Les espaceurs PEG sont, comme déjà observé pour le système CoRh<sub>3</sub> et décrit dans la littérature, déterminants pour la solubilité des hybrides en milieux aqueux. Ainsi, le temps avant précipitation totale est plus de trois fois plus long pour **GNP 4-2** que pour **GNP 4-1** qui possède un espaceur plus court. Il en est de même pour **GNP 4-3** qui comporte également six motifs PEG dans son espaceur et affiche un temps avant précipitation deux fois plus long que pour **GNP 4-1**. En revanche, la différence de stabilité de la solution colloïdale entre **GNP 4-2** et **GNP 4-3** montre que l'accroche de la fonction disulfure à la surface des hybrides est moins efficace que celle de la tête fonctionnelle acide carboxylique. Ceci peut s'expliquer par le fait que la couche externe des hybrides IIO est formée de nanoparticules de fer (0) très réactives et subissent vraisemblablement une oxydation partielle en surface lors de la fonctionnalisation dans l'eau. Comme Nishio et al. ont montré, en étudiant le XANES au seuil K du soufre, qu'en présence de nanoparticules d'oxyde de fer la cystéine (acide  $\alpha$ -aminé possédant un groupe thiol) s'oxydait avec formation de disulfure pour former de la cystine il est probable que le ligand échantillon **4-3** reste sous la forme disulfure.<sup>56</sup> Dans ce contexte, c'est la fonction acide carboxylique qui donnerait l'interaction la plus forte avec une surface d'oxyde de fer.

Type de GNP	Tête fonctionnelle	Longueur d'espaceur	Temps avant précipitation
GNP 4-1	acide carboxylique	3 motifs PEG	6 min
GNP 4-2	acide carboxylique	6 motifs PEG	20 min
GNP 4-3	disulfure	6 motifs PEG	14 min

*Tableau 4-17 : récapitulatif des tests préliminaires de transfert en milieu aqueux effectués sur l'échantillon 3-5.*

Afin d'avoir une meilleure vue d'ensemble du système, nous avons tenté de déterminer la quantité de glucides à la surface des glyconanoparticules **GNP 4-2** et **4-3** par dosage. Le réactif utilisé est une solution d'anthrone (2 g.L<sup>-1</sup> dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).<sup>57, 58</sup> Une gamme étalon est préparée en faisant réagir 0,5 mL de solutions de D-galactose de concentrations connues avec 1 mL de réactif. Après homogénéisation, le mélange est chauffé à 85 °C pendant 10 min, en milieu acide l'anthrone se condense au glucide pour former un dérivé du furfural,<sup>59</sup> la solution verte en résultant est diluée et analysée par spectroscopie visible. L'absorbance, relevée à 626

nm, permet d'obtenir une courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction du nombre de mole de D-galactose (fig. 4-18 et 4-19).

	Galactose ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )	V galactose (mL)	V réactif (mL)	Absorbance à 626 nm
C1	1100	0,5	1	1,415
C2	600	0,5	1	0,825
C3	200	0,5	1	0,249
C4	100	0,5	1	0,141
C5	40	0,5	1	0,074

Tableau 4-18 : récapitulatif de l'absorbance des solutions étalons de galactose C1 à C5.

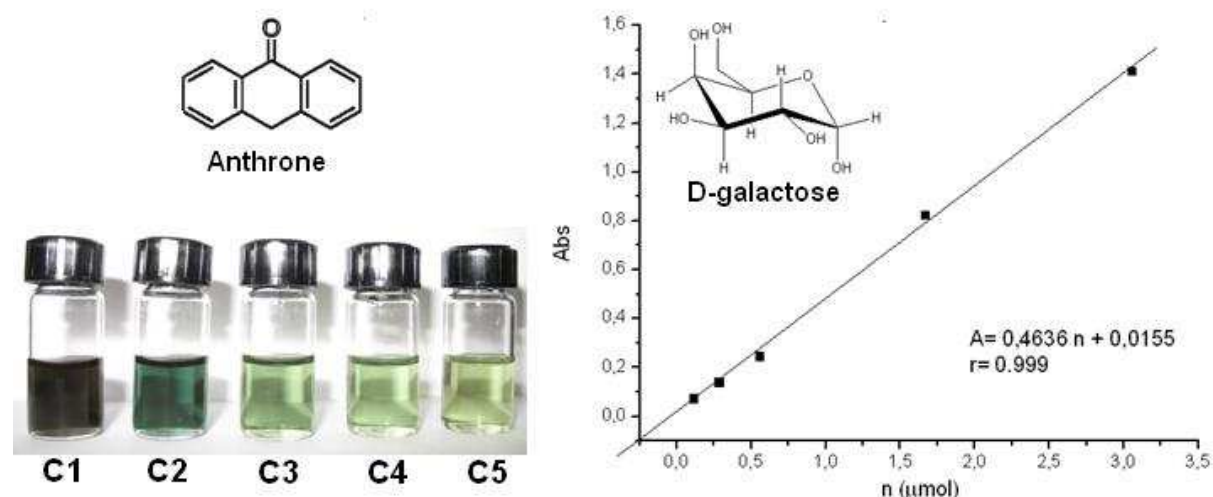


Figure 4-19 : Solutions C1 à C5 d'étalons de D-galactose après réaction avec le réactif à l'anthrone et droite d'étalonnage correspondante.

Pour nous assurer de la faisabilité du dosage, les **GNP 4-4** et **4-5** ont été préparées respectivement à partir des **échantillons 3-6** et **2-4**. Les GNP étudiées ont toutes été préparées selon le même protocole et dosées avec le réactif à l'anthrone selon la même procédure que pour la gamme étalon. La mesure de l'absorbance permet de remonter à la quantité de galactose dosée et donc à la quantité de ligands présents à la surface des particules.

La quantité d'atomes de fer en surface des particules a été estimée à l'aide de modèles géométriques simples. Ainsi, pour les **GNP 4-5** préparées avec des nanoparticules de fer de 3,4 nm (**échantillon 2-4**) le pourcentage d'atome de fer en surface est estimé à 37%. L'échantillon **GNP 4-4** préparé à partir de l'échantillon **3-6** composé majoritairement de nanoparticules de fer de 3,7 nm de diamètre et de gros amas de bismuth dont nous avons

négligé la contribution, ont une surface estimée à 35% de la quantité de fer dans l'échantillon. Ces deux échantillons sont donc très proches en pourcentage de surface exposée, en revanche, ils diffèrent de par leur chimie de surface (ligands HMDS ou HDA/AO). Pour les **GNP 4-2** et **4-3**, la surface des particules hybrides initiales de 150 nm est composée d'une agrégation de petites particules de fer, nous avons pu estimer une proportion d'atomes de fer en surface de 3,4 %.

Ainsi, l'estimation réalisée sur **GNP 4-4** comportant le ligand **échantillon 4-1** (i.e. fonction acide et 3 motifs PEG) montre le plus fort ratio de ligands par atomes de fer de surface, celui-ci approche les 20 %, comparé aux autres systèmes (**GNP 4-2**, **4-3** et **4-5**) comprenant des espaceurs plus longs (6 motifs PEG) avec un taux de recouvrement de la particule de 10% au mieux. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la structure et la stabilité de la couche organique dépend non seulement de l'accroche mais également de l'agencement des ligands à la surface. Ainsi, il est concevable que les ligands dotés d'un espaceur plus long soient susceptibles de se replier sur la particule ce qui aurait pour effet d'empêcher l'accroche d'un grand nombre de ligands à la surface. Malgré une quantité de ligands plus faible à la surface des particules, la stabilité de la solution colloïdale est plus grande, ces résultats préliminaires confirment le rôle prédominant de l'espaceur PEG pour la stabilisation des particules en milieu aqueux.

Les systèmes **GNP 4-2** et **GNP 4-3** présentent un ratio ligand : atome de fer surfacique inférieur à 10% dans les deux cas. La précision du dosage ne permet pas de confirmer l'hypothèse selon laquelle le ligand acide carboxylique (**échantillon 4-2**) a une meilleure accroche que le ligand disulfure (**échantillon 4-3**) à la surface de l'hybride BiFe et ne permet donc pas d'expliquer la différence de stabilité des solutions colloïdales.

<b>GNP</b>	<b>Type de particule</b>	<b>Type de ligand</b>	<b>Estimation du % d'atome de <math>Fe_{\text{surfacique}}</math></b>	<b>Ratio galactose par atome de <math>Fe_{\text{surfacique}}</math></b>
GNP 4-2	Ech. 3-5	Ech. 4-2	3,4	< 10 %
GNP 4-3	Ech. 3-5	Ech 4-3	3,4	< 10 %
GNP 4-4	Ech. 3-6	Ech. 4-1	35	~ 20 %
GNP 4-5	Ech. 2-4	Ech. 4-2	37	<10 %

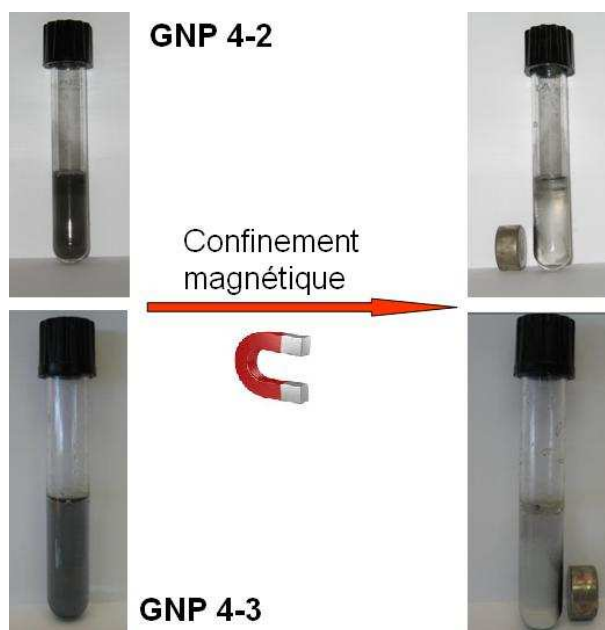
*Tableau 4-20 : Dosage des ligands présents à la surface des particules.*

Cette étude préliminaire du dosage des ligands à la surface de nanoparticules constitue ainsi une première au sein de l'équipe et mériterait d'être développée de façon à adapter la technique à nos systèmes pour obtenir une meilleure précision.

#### **4-3-2- Propriétés magnétiques**

Au vu des propriétés intéressantes démontrées précédemment par l'échantillon **3-5** en termes d'aimantation et de stabilité vis-à-vis de l'oxydation (cf. chapitre 3), nous nous sommes intéressés aux propriétés magnétiques des GNP après transfert en milieu aqueux.

Le comportement de **GNP 4-2** et **4-3** en milieu aqueux est similaire. Ainsi, si on applique un champ magnétique externe (via un aimant) à une solution colloïdale homogène d'hybrides, les GNP se confinent immédiatement le long des parois du récipient, le surnageant est incolore et limpide (fig. 4-21). Les GNP peuvent ensuite être redispersées très facilement par simple agitation.

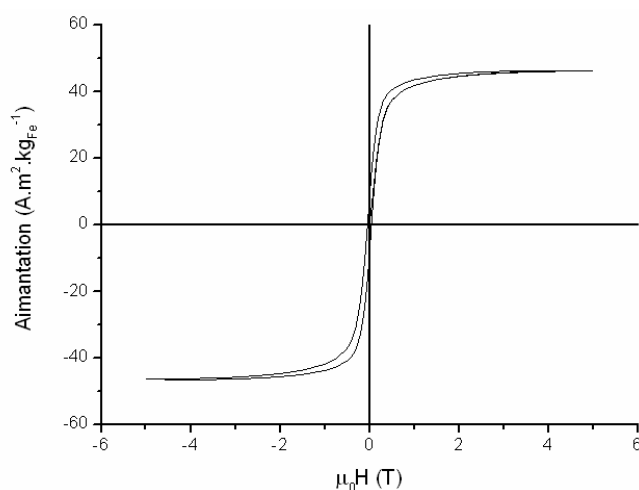


*Figure 4-21 : Photographies de solutions aqueuses de **GNP 4-2** et **GNP 4-3** avant et après exposition à un champ magnétique extérieur.*

Après un séjour de plus de 24 h en phase aqueuse, les **GNP 4-2** et **4-3** ont été récupérées et séchées sous vide. Le cycle d'hystérésis de la poudre noire a été mesuré à 2 K entre -5 et +5 T



à l'aide d'un magnétomètre SQUID (fig. 4-22). Après mesure, la poudre a été totalement dissoute dans l'acide sulfurique concentré chauffé à 80°C pendant une heure. La quantité de fer a été déterminée par ICP-MS. Seule l'étude de **GNP 4-2** montre des résultats cohérents, avec un cycle bien saturé et une aimantation à saturation de  $46 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$  compatible avec du fer oxydé. Ce résultat est en accord avec les travaux d'Andrès-Vergés et al. dont les hybrides magnétite@oxyde de bismuth, pour des compositions atomiques Bi/Fe comprises entre 10 et 20%, présentent des valeurs d'aimantation à saturation entre 55 et  $43 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ . Alors que l'échantillon **3-5** conservait une aimantation très forte de  $201 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$  après une exposition à l'air de plus de 24h, sa fonctionnalisation et son transfert en phase aqueuse oxyde totalement le fer et diminue drastiquement l'aimantation qui chute de 75 %. Nous avons envisagé dans le chapitre 3 que la résistance vis-à-vis de l'air pourrait être due à la formation d'oxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$  qui agiraient comme un joint de grains entre les nanoparticules de fer agglomérées susceptible de freiner considérablement la diffusion de l'oxygène dans la particule. La faible résistance à l'oxydation pour les GNP pourrait être expliquée par la dissolution, au moins partielle, dans l'eau de cet oxyde de bore protecteur avec formation d'acide borique  $\text{B}(\text{OH})_3$ .



*Figure 4-22 : Cycle d'hystérésis des **GNP 4-2** après plus de 24h en milieux aqueux, enregistré entre  $\pm 5 \text{ T}$  à  $2 \text{ K}$*

## **5-Conclusion**

Trois ligands hydrosolubles dérivés du PEG et du D-galactose ont été synthétisés avec succès en collaboration avec l'équipe du Professeur Chun-Cheng Lin. Les caractéristiques de ces ligands ont permis, non seulement la substitution des ligands présents sur les hybrides BiFe (**échantillon 3-5**) préalablement synthétisés pour former des GNP mais également le transfert de ces dernières en phase aqueuse. Le rôle de la longueur de l'espaceur PEG comme facteur améliorant la solubilité des hybrides a été mis en lumière par mesure du temps avant précipitation et dosage du nombre de ligands à la surface des particules. Toutefois, la stabilité des solutions colloïdales formées par les GNP reste très limitée, la taille des hybrides BiFe ainsi que la grande densité du bismuth en sont probablement les raisons.

Les hybrides GNP synthétisés présentent de nombreux points forts pour des applications dans le domaine de la biologie de par leurs propriétés magnétiques, l'association de deux éléments qui sont de bons agents de contraste en IRM et en CT et une architecture cœur-coquille intéressante qui allie le confinement du bismuth, potentiellement toxique, au cœur et l'oxyde de fer, biocompatible et actif en IRM, en coquille. De plus, les GNP montrent une réponse suffisante à un champ magnétique externe ce qui est un atout pour certaines applications, comme la séparation et la quantification de biomolécules spécifiques.<sup>60</sup>

Cependant, l'étude préliminaire réalisée sur les GNP montrent que leurs utilisations pour des applications biomédicales passe par une amélioration de leurs stabilités en solution colloïdale aqueuse et donc nécessairement par la diminution en taille des hybrides IIO BiFe et éventuellement l'amélioration des ligands glucides en remplaçant, par exemple, le D-galactose par d'autres glucides ou même des polysaccharides plus solubles. De plus, la taille de ces hybrides pose le problème d'une moins bonne furtivité. En effet, il est communément admis qu'une taille inférieure à 25 nm augmente la furtivité des nanoparticules vis-à-vis du système immunitaire et facilite le passage des barrières biologiques.<sup>61</sup>

En termes de perspectives, nous envisageons d'étudier le transfert en phase aqueuse de l'**échantillon 3-6** préparé dans le milieu HDA/AO. Ces nanoparticules ont l'avantage d'être de plus petites tailles, possèdent une architecture Bi@Fe<sub>oxyde</sub> idéale en termes de fonctionnalisation et présentent un potentiel comme nanoplatforme pour l'imagerie multimodale.

## Bibliographie du chapitre IV :

- <sup>1</sup> N. Lee, T. Hyeon, *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, 2575.
- <sup>2</sup> S. Laurent, S. Dutz, U. O. Häfeli, M. Mahmoudi, *Advances in Colloid and Interface Science* **2011**, 166, 8.
- <sup>3</sup> A. Kunzmann, B. Andersson, T. Thurnherr, H. Krug, A. Scheynius, B. Fadeel, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* **2011**, 1810, 361.
- <sup>4</sup> M. Andrés-Vergés, M. del Puerto Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, F. J. Palomares, C. J. Serna, *Chemistry of Materials* **2012**, 24, 319.
- <sup>5</sup> J. F. Hainfeld, D. N. Slatkin, T. M. Focella, H. M. Smilowitz, *British Journal of Radiology* **2007**, 80, 65.
- <sup>6</sup> D. Kim, M. K. Yu, T. S. Lee, J. J. Park, Y. Y. Jeong, S. Jon, *Nanotechnology* **2011**, 22, 155101.
- <sup>7</sup> S.-W. Chou, Y.-H. Shau, P.-C. Wu, Y.-S. Yang, D.-B. Shieh, C.-C. Chen, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 13270.
- <sup>8</sup> N. Yang, H. Sun, *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, 251, 2354.
- <sup>9</sup> R. Ge, H. Sun, *Accounts of Chemical Research* **2007**, 40, 267.
- <sup>10</sup> O. Rabin, J. M. Perez, J. Grimm, G. Wojtkiewicz, R. Weissleder, *Nature Materials* **2006**, 5, 118.
- <sup>11</sup> K. Ai, Y. Liu, J. Liu, Q. Yuan, Y. He, L. Lu, *Advanced Materials* **2011**, 23, 4886.
- <sup>12</sup> D. Pan, E. Roessler, J.-P. Schlomka, S. D. Caruthers, A. Senpan, M. J. Scott, J. S. Allen, H. Zhang, G. Hu, P. J. Gaffney, E. T. Choi, V. Rasche, S. A. Wickline, R. Proksa, G. M. Lanza, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, 9635.
- <sup>13</sup> Y.-w. Jun, Y.-M. Huh, J.-s. Choi, J.-H. Lee, H.-T. Song, KimKim, S. Yoon, K.-S. Kim, J.-S. Shin, J.-S. Suh, J. Cheon, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 5732.
- <sup>14</sup> H. Ai, C. Flask, B. Weinberg, X. T. Shuai, M. D. Pagel, D. Farrell, J. Duerk, J. Gao, *Advanced Materials* **2005**, 17, 1949.
- <sup>15</sup> J.-F. o. Berret, N. Schonbeck, F. Gazeau, D. El Kharrat, O. Sandre, A. Vacher, M. Airiau, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 1755.
- <sup>16</sup> H. Lee, T.-J. Yoon, R. Weissleder, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 5657.
- <sup>17</sup> S. Cheong, P. Ferguson, K. W. Feindel, I. F. Hermans, P. T. Callaghan, C. Meyer, A. Slocombe, C.-H. Su, F.-Y. Cheng, C.-S. Yeh, B. Ingham, M. F. Toney, R. D. Tilley, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50, 4206.
- <sup>18</sup> L.-M. Lacroix, N. Frey Huls, D. Ho, X. Sun, K. Cheng, S. Sun, *Nano Letters* **2011**, 11, 1641.
- <sup>19</sup> D. Ma, J. Zhao, Y. Zhao, X. Hao, L. Li, L. Zhang, Y. Lu, C. Yu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, 395, 276.
- <sup>20</sup> J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discussions of the Faraday Society* **1951**, 11, 55.
- <sup>21</sup> G. Gnanaprakash, S. Mahadevan, T. Jayakumar, P. Kalyanasundaram, J. Philip, B. Raj, *Materials Chemistry and Physics* **2007**, 103, 168.
- <sup>22</sup> L. T. Lu, L. D. Tung, I. Robinson, D. Ung, B. Tan, J. Long, A. I. Cooper, D. G. Fernig, N. T. K. Thanh, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, 2453.
- <sup>23</sup> P. K. Verma, A. Giri, N. T. K. Thanh, L. D. Tung, O. Mondal, M. Pal, S. K. Pal, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 3722.
- <sup>24</sup> Z. H. Bao, X. Cui, C. M. Li, J. Zhang, *Nanotechnology* **2007**, 18, 455701.
- <sup>25</sup> N.T. K. Thanh, V. F. Puntès, L. D. Tung, D. G. Fernig, *Journal of Physics: Conference Series* **2005**, 17, 70.
- <sup>26</sup> I. Robinson, C. Alexander, L. T. Lu, L. D. Tung, D. G. Fernig, N. T. K. Thanh, *Chemical Communications* **2007**, 4602.
- <sup>27</sup> P.-J. Debouttiere, V. Martinez, K. Philippot, B. Chaudret, *Dalton Transactions* **2009**, 10172.
- <sup>28</sup> F. Herranz, M. P. Morales, A. G. Roca, R. Vilar, J. Ruiz-Cabello, *Contrast Media & Molecular Imaging* **2008**, 3, 215.
- <sup>29</sup> M. A. White, J. A. Johnson, J. T. Koberstein, N. J. Turro, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 11356.
- <sup>30</sup> Z. P. Chen, Y. Zhang, S. Zhang, J. G. Xia, J. W. Liu, K. Xu, N. Gu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 316, 210.
- <sup>31</sup> M. Kumagai, T. K. Sarma, H. Cabral, S. Kaida, M. Sekino, N. Herlambang, K. Osada, M. R. Kano, N. Nishiyama, K. Kataoka, *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, 31, 1521.
- <sup>32</sup> X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, S. Weiss, *Science* **2005**, 307, 538.
- <sup>33</sup> S.-Y. Ding, M. Jones, M. P. Tucker, J. M. Nedeljkovic, J. Wall, M. N. Simon, G. Rumbles, M. E. Himmel, *Nano Letters* **2003**, 3, 1581.

- <sup>34</sup> F. Pinaud, D. King, H.-P. Moore, S. Weiss, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 6115.
- <sup>35</sup> W. W. Yu, E. Chang, R. Drezek, V. L. Colvin, *Biochemical and Biophysical Research Communications* **2006**, 348, 781.
- <sup>36</sup> S.-W. Kim, S. Kim, J. B. Tracy, A. Jasanoff, M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 4556.
- <sup>37</sup> H. B. Na, I. S. Lee, H. Seo, Y. I. Park, J. H. Lee, S.-W. Kim, T. Hyeon, *Chemical Communications* **2007**, 5167.
- <sup>38</sup> T. J. Daou, G. Pourroy, J. M. Greneche, A. Bertin, D. Felder-Flesch, S. Begin-Colin, *Dalton Transactions* **2009**, 4442.
- <sup>39</sup> E. Amstad, M. Textor, E. Reimhult, *Nanoscale* **2010**, 3, 2819.
- <sup>40</sup> C. Graf, S. Dembski, A. Hofmann, E. Ruhl, *Langmuir* **2006**, 22, 5604.
- <sup>41</sup> M. Chastellain, A. Petri, H. Hofmann, *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, 278, 353.
- <sup>42</sup> N. T. K. Thanh, L. A. W. Green, *Nano Today* **2010**, 5, 213.
- <sup>43</sup> Y. Wang, J. F. Wong, X. Teng, X. Z. Lin, H. Yang, *Nano Letters* **2003**, 3, 1555.
- <sup>44</sup> H. Zhang, Y. Liu, J. Zhang, H. Sun, J. Wu, B. Yang, *Langmuir* **2008**, 24, 12730.
- <sup>45</sup> J. Rubio-Garcia, A. Dazzazi, Y. Coppel, P. Mascalchi, L. Salome, A. Bouhaouss, M. L. Kahn, F. Gauffre, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 14538.
- <sup>46</sup> M. Kumagai, Y. Imai, T. Nakamura, Y. Yamasaki, M. Sekino, S. Ueno, K. Hanaoka, K. Kikuchi, T. Nagano, E. Kaneko, K. Shimokado, K. Kataoka, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2007**, 56, 174.
- <sup>47</sup> A. Moore, R. Weissleder, A. Bogdanov, *Jmri-Journal of Magnetic Resonance Imaging* **1997**, 7, 1140.
- <sup>48</sup> A. P. Zhu, L. H. Yuan, S. Dai, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 5432.
- <sup>49</sup> X. Q. Xu, H. Shen, J. R. Xu, M. Q. Xie, X. J. Li, *Applied Surface Science* **2006**, 253, 2158.
- <sup>50</sup> I. Garcia, M. Marradi, S. Penades, *Nanomedicine* **2010**, 5, 777.
- <sup>51</sup> M. Moros, B. Pelaz, P. Lopez-Larrubia, M. L. Garcia-Martin, V. Grazu, J. M. de la Fuente, *Nanoscale* **2010**, 2, 1746.
- <sup>52</sup> M. Marradi, D. Alcantara, J. M. de la Fuente, M. L. Garcia-Martin, S. Cerdan, S. Penades, *Chemical Communications* **2009**, 3922.
- <sup>53</sup> C.-T. Chen, Y. S. Munot, S. B. Salunke, Y.-C. Wang, R.-K. Lin, C.-C. Lin, C.-C. Chen, Y. H. Liu, *Advanced Functional Materials* **2008**, 18, 527.
- <sup>54</sup> Y.-J. Chen, S.-H. Chen, Y.-Y. Chien, Y.-W. Chang, H.-K. Liao, C.-Y. Chang, M.-D. Jan, K.-T. Wang, C.-C. Lin, *ChemBioChem* **2005**, 6, 1169.
- <sup>55</sup> Y. Liu, M. K. Shipton, J. Ryan, E. D. Kaufman, S. Franzen, D. L. Feldheim, *Analytical Chemistry* **2007**, 79, 2221.
- <sup>56</sup> K. Nishio, N. Gokon, S. Tsubouchi, M. Ikeda, H. Narimatsu, S. Sakamoto, Y. Izumi, M. Abe, H. Handa, *Chemistry Letters* **2006**, 35, 974.
- <sup>57</sup> R. Dreywood, *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* **1946**, 18, 499.
- <sup>58</sup> D. L. Morris, *Science* **1948**, 107, 254.
- <sup>59</sup> L. Sattler, F. W. Zerban, *Science (New York, N.Y.)* **1948**, 108, 207.
- <sup>60</sup> P.-C. Lin, P.-H. Chou, S.-H. Chen, H.-K. Liao, K.-Y. Wang, Y.-J. Chen, C.-C. Lin, *Small* **2006**, 2, 485.
- <sup>61</sup> Thèse Lise-Marie Lacroix, *UPS Toulouse* **2008**.

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons étudié l'élaboration de nouveaux matériaux hybrides IIO en nous focalisant sur le système fer-bismuth, non miscible à l'état massif. Au cours du chapitre 1 nous avons pu voir les paramètres régissant l'architecture de matériaux hybrides et surtout l'importance de la cinétique de réaction pour induire une architecture désirée. Par analogie avec le système Fe@Rh, précédemment étudié dans l'équipe, nous avons investigué l'utilisation du couple de réducteurs amine-borane/dihydrogène pour contrôler cinétiquement l'architecture interne des hybrides FeBi.

Dans un premier temps nous avons approfondi l'étude de la croissance de nanoparticules de fer (0) par la voie amine-borane. Cette étude nous a permis d'obtenir des nanoparticules de tailles comprises entre 2 et 4 nm par réduction du précurseur  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ . Les essais de croissance et de contrôle de taille nous ont permis de nous interroger sur l'action de  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  et de son sous-produit de réaction l'amino borane  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ . Ainsi, la réactivité de ces molécules vis-à-vis du précurseur de fer et de nanoparticules de fer préformées a été investiguée. La combinaison de la spectrométrie Mössbauer, des traitements EXAFS notamment par transformée en ondelettes, nous ont permis de mettre en évidence l'inclusion de bore en quantité non négligeable au sein des nanoparticules synthétisées. Ces inclusions résultent de la décomposition du sous-produit de réaction  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$  et met en lumière la difficulté de trouver une alternative à  $\text{H}_2$  pour l'obtention de nanoparticules de fer « propres ».

La réduction *one pot* des complexes  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  et  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  par la combinaison de paliers de température et de deux agents réducteurs différents nous ont permis toutefois d'obtenir les premiers hybrides FeBi. Les échantillons les mieux définis (i.e. **échantillons 3-3, 3-4 et 3-5**) ont néanmoins présenté une architecture Bi@Fe inverse de celle que nous avons essayé d'induire par différenciation cinétique. Les causes de cette inversion ont donc été investiguées et la technique XPS ainsi que la caractérisation structurale EXAFS et WAXS aux étapes clés de la réaction nous ont permis de mettre en évidence un phénomène de transmétallation entre les germes de fer formés dans les premiers temps de la réaction et le précurseur de bismuth en solution, dès la première étape de la réaction.

Les particules Bi@Fe obtenues (**échantillon 3-5**) se sont révélées être formées d'un cœur où le bismuth prédomine, celui-ci est présent sous forme d'alliage FeBi et de bismuth ségrégré, la coquille est formée majoritairement de fer (0) polycristallin. Ce travail montre donc qu'il est possible à l'échelle du nanomètre de combiner le fer (0) et le bismuth (0), deux métaux aux propriétés structurales très différentes, au sein d'un même objet.

## Conclusion générale

Ces hybrides sont toutefois dans un état métastable et la spectrométrie Mössbauer montre que le matériau subit des réarrangements au cours de sa conservation en boîte à gants. Le fer et le bismuth ségrègent aussi si leur proportion n'est pas adaptée ou si l'on prolonge le temps de réaction. Il est intéressant de noter que malgré l'architecture laissant le domaine de fer en contact direct avec l'extérieur, ces particules ont une bonne résistance à l'oxydation et conservent une aimantation élevée même après plusieurs jours d'exposition à l'air. L'étude des nanoparticules de fer oxydées par transformée en ondelettes a montré une disparition totale du bore au voisinage du fer, ce qui atteste de l'expulsion du bore des nanoparticules de fer. Nous avons attribué la résistance à l'oxydation des hybrides BiFe à la formation d'un joint de grains d'oxyde de bore  $B_2O_3$  entre les nanoparticules de fer qui composent la coquille de la particule et limite la diffusion de l'oxygène au sein de celle-ci.

Compte tenu de cette résistance à l'oxydation, de l'architecture Bi@Fe et des propriétés du fer et du bismuth, favorables à des applications dans le domaine de l'imagerie multimodale IRM/CT, nous avons logiquement envisagé le transfert des hybrides BiFe dans l'eau. Des ligands dérivés du galactose et du PEG ont été conçus en collaboration avec l'équipe du Pr. Lin à Taïwan et ont permis une fonctionnalisation de surface par échange de ligands. Les résultats de cette étude préliminaire sont encourageants puisque ces hybrides forment, au mieux, une solution colloïdale stable pendant 20 min ce qui n'est pas négligeable compte tenu de la taille des particules et de la densité du bismuth. Après solubilisation, l'étude par MET a montré une conservation de la morphologie des particules, en revanche les mesures d'aimantation par SQUID montrent une oxydation totale du fer qui suggère la dissolution de l'oxyde de bore.

Le système Bi@Fe<sub>oxydé</sub> offre un potentiel certain dans le domaine de l'imagerie médicale : efficacité en terme d'absorption des rayons X, faible toxicité, potentiel pour l'IRM, coût inférieur comparé au système FeAu envisagé pour ce type d'application. Compte tenu des informations obtenues au cours de cette thèse (réactivité des précurseurs, phénomène de transmétallation, ségrégation des métaux sous certaines conditions, propension à former des complexes de fer III en présence de stabilisant acide carboxylique, ...) les recherches pourront être réorientées vers des protocoles de synthèse différents en conservant les mêmes précurseurs métalliques mais en privilégiant par exemple d'autres réducteurs, d'autres ligands ou des approches en deux étapes. De plus, les résultats positifs concernant la fonctionnalisation et le transfert dans l'eau suggèrent que les ligands synthétisés seront d'autant plus efficaces sur des systèmes hybrides de tailles plus réduites.

## *Conclusion générale*

A noter que nos premières tentatives dans ce sens montrent qu'un hybride Bi@Fe<sub>oxyde</sub> de plus petite taille (50 nm) peut directement être obtenu sous pression de dihydrogène en présence d'un mélange HDA/AO.







# CHAPITRE V

Partie expérimentale

## 1- Les réactifs utilisés

### 1-1- Les gaz

Le dihydrogène et l'argon utilisés pour les synthèses de précurseurs et de nanoobjets ont été fournis par Air Liquide et utilisés directement. L'argon de la boîte à gants est quant à lui purifié par passage sur tamis moléculaire et catalyseur au cuivre.

Caractéristiques des gaz fournis par Air Liquide :

Gaz	Pureté (%)	O <sub>2</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> O (ppm)	Hydrocarbures (ppm)
Argon	99,995	2	3	0,5
Dihydrogène	99,995	5	3	-

### 1-2- Les solvants

Tous les solvants utilisés ont été fournis par Sigma-Aldrich et ont été soit distillés sur sodium et sous atmosphère inerte d'argon soit prélevés au purificateur (MBRAUN SPS-800). Dans tous les cas les solvants sont dégazés par la technique « freeze-pump-thaw » puis séchés sur tamis moléculaire (4 Å) avant usage (teneur en eau < 3 ppm).

### 1-3- Les précurseurs métalliques et réactifs

Les précurseurs métalliques ont été soit synthétisés selon les protocoles décrits au §2 de ce chapitre soit ont été achetés auprès de différents fournisseurs, comme indiqué ci-dessous.

Précurseurs commerciaux et taux de pureté conformément aux spécifications des fournisseurs :

Produit	Fournisseur	Pureté (%) / Concentration	CAS
FeBr <sub>2</sub>	Alfa Aesar	98	7789-46-0
Fe[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	Nanomeps	99	-
BiPh <sub>3</sub>	Bio-Molekula	98	602-33-8
Bi(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	99,9	22306-37-2
BiCl <sub>3</sub>	Strem Chemicals	99,9	7787-60-2
NaI	Sigma-Aldrich	99,5	7681-82-5
CoCl <sub>2</sub>	Alfa Aesar	99,7	7646-79-9
<i>i</i> Pr <sub>2</sub> NH	Sigma-Aldrich	99,5	108-18-9
Me <sub>2</sub> SBH <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	99,5	13292-87-0
HDA	Sigma-Aldrich	98	143-27-1
AO	Sigma-Aldrich	>99	112-80-1
HMDS	Sigma-Aldrich	>99	999-97-3
LiHMDS	Sigma-Aldrich	1M dans le THF	4039-32-1
Anthrone	Sigma-Aldrich	99	90-44-8

## 2-Synthèse des précurseurs métalliques et réactifs

Toutes les synthèses ont été réalisées en utilisant des méthodes de travail en atmosphère inerte d'argon : techniques de Schlenks, de rampe à vide et de boîte à gants. Les synthèses de nanoparticules ont été effectuées dans des bouteilles Fischer-Porter standards préalablement gardées en étuve au minimum 12 h à 110 °C. La centrifugeuse utilisée pour la séparation des nanoparticules est de marque Beckman Coulter de modèle Allegra 64R équipé d'un rotor Beckman F1010.

### 2-1-Bi[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>

En boîte à gants, 4,11 g de BiCl<sub>3</sub> (13,03 mmol) sont dispersés dans le THF (50 mL) dans un ballon. Une quantité stoechiométrique de LiHMDS en solution dans le THF (1 M, 39 mL, 39 mmol) est prélevée avec une seringue et introduite dans un deuxième schlenk. A l'extérieur de la boîte à gants, la solution orange de lithien est refroidie à -15 °C, puis la dispersion de BiCl<sub>3</sub> dans le THF est canulée goutte à goutte sur cette dernière. L'agitation est prolongée pendant 3 h après retour à température ambiante. Le THF est évaporé à la rampe à vide munie d'un piège intermédiaire, le milieu réactionnel jaune et visqueux est dissous dans le pentane (30 mL) préalablement dégazé. Le milieu réactionnel jaune et trouble est filtré sous atmosphère d'argon à l'aide d'un verre fritté rempli de Kieselguhr pour éliminer les sels de lithium. La solution limpide jaune est évaporée à la rampe à vide et un solide jaune est récupéré. Bi[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> est purifié par sublimation sous pression réduite à 105 °C. m = 6,2 g, R% = 69 %

<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : δ 0,36 ppm ( s, CH<sub>3</sub>)

Analyse élémentaire C 31,27 %, H 6,78 %, N 5,73 %

Synthèse réalisée selon la littérature.<sup>1</sup>

### 2-2-FeBr<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>

100 mL de THF fraîchement distillé et dégazé sont introduits dans un ballon de 250 mL. En boîte à gants, une cartouche en papier est remplie de 10 g de FeBr<sub>2</sub> (46,4 mmol) puis celle-ci est placée dans un soxhlet. A l'extérieur de la boîte à gants, le soxhlet, un réfrigérant à boules muni d'un bulleur et le ballon de THF sont connectés sous argon dynamique. Le montage est chauffé dans un bain d'huile pendant 16h à 80 °C. Après extraction la solution est orangée, le THF est évaporé et une poudre ocre est récupérée en boîte à gants (m = 14,5 g, R% = 87 %).

### 2-3-Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

En boîte à gants, on introduit 7,3 g de précurseur FeBr<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> (20,3 mmol) dans un schlenk. Parallèlement, 46 mL de LiHMDS (1M dans THF, 46 mmol) sont ajoutés dans un autre

schlenk. Les deux réactifs sont connectés à la rampe à vide, puis refroidis à  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  dans un bain d'éthanol puis 50 mL d'ether diéthylique sont ajoutés au précurseur de fer pour le solubiliser (solution marron). Puis, le lithien est transféré goutte à goutte par canule sur la solution de  $\text{FeBr}_2(\text{THF})_2$ , le mélange vire au marron-rouge et l'agitation est poursuivie toute pendant 16h.

Le lendemain la solution est évaporée à la rampe à vide, le solide marron obtenu est solubilisé dans le pentane (60 mL), agité pendant une heure puis la suspension est décantée. A l'aide d'une canule filtrante, les sels de lithium sont éliminés et une solution verdâtre est transférée dans un schlenk. Le solvant est évaporé et le milieu est laissé sous le vide de la rampe toute une nuit. En boîte à gants, un schlenk et un tube en « U » préalablement séchés à l'étuve et au pistolet chauffant sont connectés avec le milieu réactionnel. Le montage est amené hors de la boîte à gants et est connecté au vide dynamique de la rampe (mais ne doit en aucun cas être connecté à l'argon). Le schlenk collecteur du montage « trap to trap » est refroidi dans un bain éthanol ( $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) puis le milieu réactionnel est chauffé fortement à l'aide d'un pistolet chauffant. Un fluide vert se condense dans le schlenk collecteur. Après arrêt du chauffage, le montage entier est directement introduit en boîte à gants où une huile verte est récupérée.  $m = 1,2\text{ g}$ ,  $R\% = 16\%$ .

Synthèse réalisée selon la littérature.<sup>2</sup>

### 2-4-CpNa

Le dicyclopentadiène est préalablement craqué pour obtenir le cyclopentadiène CpH (distille à  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). En boîte à gants, 2,317 g de billes de sodium (101 mmol) sont introduites dans un ballon de 250 mL et dispersées dans le THF (10 mL). A l'extérieur de la boîte à gants, la solution est refroidie à  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  dans un bain de glace et CpH (11 mL, 133 mmol) est canulé goutte à goutte à l'aide d'une canule. L'agitation est poursuivie pendant 16h, puis, le milieu réactionnel légèrement jaune est évaporé à la rampe à vide. Un solide blanc est obtenu,  $m = 10,4\text{ g}$ ,  $R\% = 85\%$ .

### 2-5-CoCp<sub>2</sub>

En boîte à gants, CpNa (4g, 45,4 mmol) et CoCl<sub>2</sub>, préalablement déshydraté, (2,95 g, 22,7 mmol) sont pesés séparément dans deux schlenks différents et dissous dans le THF (40 mL en tout). La solution de CpNa est refroidie à -10 °C dans un bain d'éthanol, puis, après transfert de CoCl<sub>2</sub> à l'aide d'une canule le milieu réactionnel passe immédiatement au marron violet très foncé. L'agitation est poursuivie pendant 1h30. Le THF est évaporé à la rampe à vide et le solide est repris au pentane (40 mL). Les sels de sodium sont éliminés par canule filtrante, la solution limpide récupérée est de couleur rouge foncée avec des reflets bordeaux. Après évaporation du pentane, le solide obtenu est sublimé (50 °C sous vide) et des cristaux noirs sont récupérés en boîte à gants (m = 2,2 g, R% = 51 %) .

### 2-6-BiPh<sub>3</sub>

En boîte à gants, l'acétate de bismuth commercial (2,19 g, 5,7 mmol) et NaBPh<sub>4</sub> (5,83 g, 17 mmol) sont introduits dans un même ballon et solubilisés dans du THF (100 mL). La solution laiteuse qui en résulte est chauffée à reflux pendant 15h. La solution jaune pâle est évaporée à la rampe à vide munie d'un piège intermédiaire. Le résidu est repris au pentane (30 mL) puis est filtré sur verre fritté sous atmosphère d'argon. La solution est évaporée, puis le solide blanc est repris dans le minimum de THF et est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : pentane/dichlorométhane 9 :1). m = 0,42 g, R% = 17 %

<sup>1</sup>H RMN (TDF) : δ 7,15 à 7,42 ppm (m, 9H, 6 CH<sub>méta</sub> et 3 CH<sub>para</sub>), 7,62 à 7,83 ppm (m, 6H, CH<sub>ortho</sub>)

Analyse élémentaire C 48,12 %, H 3,98 %

Synthèse réalisée selon la littérature.<sup>3</sup>

### 2-7-BiPh<sub>2</sub>Cl

En boîte à gants, BiPh<sub>3</sub> (4,4 g, 10 mmol), BiCl<sub>3</sub> (1,43 g, 4,6 mmol) sont solubilisés dans le toluène (35 mL) dans un ballon de 100 mL. La solution laiteuse obtenue après mélange est chauffée à reflux pendant 45 min puis, après retour à température ambiante, le précipité blanc



obtenu est filtré sous atmosphère d'argon sur verre fritté rempli de célite. Le solide blanc est lavé au toluène froid ( $2 \times 10$  mL) puis est séché à la rampe à vide.  $m = 4,3$  g,  $R\% = 80\%$ .

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  7,46 ppm (m, 2H, 2  $\text{CH}_{\text{para}}$ ), 7,76 ppm (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{méta}}$ ), 8,23 ppm (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{ortho}}$ )

Analyse élémentaire C 36,18 %, H 2,51 %

### 2-8-Bi<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub>

En boîte à gants, BiPh<sub>2</sub>Cl (0,745 g, 1,87 mmol) et NaI commercial (0,280 g, 1,87 mmol) sont dissous dans le THF (10 mL), la solution est agitée pendant 2h à température ambiante et devient jaune. Une solution de Cp<sub>2</sub>Co (0,354 g, 1,87 mmol dans 5 mL de THF), préalablement préparée en boîte à gant et refroidie à -10 °C, est canulée goutte à goutte sur le milieu réactionnel jaune refroidi. L'agitation est poursuivie pendant 30 min puis le sel de cobalt vert précipite. La solution est filtrée sur célite sous atmosphère d'argon, une solution orange est obtenue et évaporée sous vide de la rampe. Après recristallisation dans l'éthanol absolu, des cristaux oranges sont récupérés.  $m = 615$  mg,  $R\% = 45\%$ .

$^1\text{H}$  RMN (TDF) :  $\delta$  7,20 à 7,26 ppm (m, 12 H, 8  $\text{CH}_{\text{méta}}$  et 4  $\text{CH}_{\text{para}}$ ), 7,87 ppm (m, 8H, 8  $\text{CH}_{\text{ortho}}$ )

Synthèse réalisée selon la littérature.<sup>4</sup>

### 2-9-*i*Pr<sub>2</sub>NHBH<sub>3</sub>

Dans un ballon de 100 mL, 2 g de *i*Pr<sub>2</sub>NH commercial (19,7 mmol) sont dilués dans le THF (30 mL) fraîchement dégazé. La solution est refroidie dans un bain d'éthanol à -50 °C. Sous agitation, 2 mL de Me<sub>2</sub>SBH<sub>3</sub> commercial ( $d=0,8$ , 21 mmol) sont injectés goutte à goutte à l'aide d'une seringue. L'agitation est poursuivie jusqu'à retour à température ambiante. Le THF et Me<sub>2</sub>S en excès sont évaporés et le solide blanc obtenu est lavé avec du pentane ( $2 \times 10$  mL) fraîchement dégazé. Après évaporation du solvant un solide blanc qui devient liquide à température ambiante est obtenu.  $m = 1,77$  g,  $R\% = 79\%$ .

$^1\text{H}$  RMN (toluène d8) :  $\delta$  0,89 ppm (m, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1,00 ppm (m, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 0,89 ppm (m, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1,56-2,29 ppm (q large, 3 H,  $\text{BH}_3$ ), 2,60 ppm (s large, 1 H, 1 NH), 2,72 ppm (m, 2 H, 2 CH).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN (toluène d8) :  $\delta$  -20,14 ppm (s, 1B).

## 3-Synthèse des nanoparticules de fer

### 3-1-Echantillon 2-1

Dans une bouteille Fischer Porter, 100 mg de  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (0,266 mmol) sont dissous dans le toluène (10 mL,  $\text{H}_2\text{O} < 3$  ppm) en boîte à gants. La solution verte est connectée à la rampe à vide et gelée dans l'azote liquide ( $-196^\circ\text{C}$ ) puis, 2,2 équivalents d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  dilués dans le toluène (67 mg, 0,538 mmol dans 4 mL de toluène) sont canulés dans le réacteur. L'atmosphère de la bouteille est évacuée sous vide et le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le toluène se liquéfie à  $-95^\circ\text{C}$ , la solution vire lentement du vert au marron puis au noir après quelques minutes. La solution est agitée pendant 16h à température ambiante. En boîte à gants, le solvant est évaporé à l'aide d'une rampe à vide, un solide noir et collant est obtenu. Quelques spatules de PPO sont utilisées pour récupérer la totalité des nanoparticules.

### 3-2-Echantillon 2-2

En boîte à gants, 200 mg de  $\text{Fe}[\text{NSiMe}_3]_2$  (0,532 mmol) sont dissous dans le toluène (18 mL,  $\text{H}_2\text{O} < 3\text{ppm}$ ) dans une bouteille Fischer-Porter. La solution verte est gelée à l'azote liquide et 0,16 équivalents de  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  dilués dans le toluène (9,7 mg, 0,084 mmol dans 4 mL de toluène) sont canulés dans le réacteur. L'atmosphère de la bouteille Fischer-Porter est évacuée sous vide et le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le toluène se liquéfie ( $-95^\circ\text{C}$ ) et la solution vire lentement du vert au marron foncé. Une fois à température ambiante, le réacteur est mis sous pression dynamique d' $\text{H}_2$  (3 bar) pendant 15 min puis le réacteur est fermé et le milieu réactionnel est plongé dans un bain d'huile à  $110^\circ\text{C}$  et agité

pendant 16h. La solution noire est évaporée en boîte à gants à l'aide d'une rampe à vide. Le solide noir collant obtenu est récupéré à l'aide de quelques spatules de PPO.

### 3-3-Echantillon 2-3

En boîte à gants, 80 mg de  $\text{Fe}[\text{NSiMe}_3]_2$  (0,213 mmol) sont dissous dans le toluène (10 mL,  $\text{H}_2\text{O} < 3\text{ppm}$ ) dans une bouteille Fischer-Porter. La solution verte est gelée à l'azote liquide et 0,5 équivalents de  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  dilués dans le toluène (12 mg, 0,107 mmol dans 5 mL de toluène) sont canulés dans le réacteur. L'atmosphère de la bouteille Fischer-Porter est évacuée sous vide et le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le toluène se liquéfie ( $-95\text{ }^\circ\text{C}$ ) et la solution vire lentement du vert au marron foncé. Une fois à température ambiante, le réacteur est mis sous pression d' $\text{H}_2$  (3 bar) pendant 15 min puis le milieu réactionnel est plongé dans un bain d'huile à  $110\text{ }^\circ\text{C}$  et agité pendant 16h. La solution noire est évaporée en boîte à gants à l'aide d'une rampe à vide. Le solide noir collant obtenu est récupéré à l'aide de quelques spatules de PPO.

### 3-4-Echantillon 2-4

En boîte à gants, 200 mg de  $\text{Fe}[\text{NSiMe}_3]_2$  (0,532 mmol) sont dissous dans le toluène (18 mL,  $\text{H}_2\text{O} < 3\text{ppm}$ ) dans une bouteille Fischer-Porter. La solution verte est gelée à l'azote liquide et 1,1 équivalents de  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  dilués dans le toluène (67 mg, 0,583 mmol dans 4 mL de toluène) sont canulés dans le réacteur. L'atmosphère de la bouteille Fischer-Porter est évacuée sous vide et le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le toluène se liquéfie ( $-95\text{ }^\circ\text{C}$ ) et la solution vire lentement du vert au marron foncé. Une fois à température ambiante, le réacteur est mis sous pression d' $\text{H}_2$  (3 bar) pendant 15 min puis le milieu réactionnel est plongé dans un bain d'huile à  $110\text{ }^\circ\text{C}$  et pendant 16h. La solution noire est évaporée en boîte à gants à l'aide d'une rampe à vide. Le solide noir collant obtenu est récupéré à l'aide de quelques spatules de PPO.

### 3-5-Echantillon 2-5

En boîte à gants, 200mg de  $\text{Fe}[\text{NSiMe}_3)_2)_2$  (0,532 mmol) sont dissous dans le toluène (10 mL,  $\text{H}_2\text{O} < 3\text{ppm}$ ) dans une bouteille Fischer-Porter. La solution verte est gelée à l'azote liquide et 1,6 équivalents de  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  dilués dans le toluène (98 mg, 0,848 mmol dans 5 mL de toluène) sont canulés dans le réacteur. L'atmosphère de la bouteille Fischer-Porter est évacuée sous vide et le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le toluène se liquéfie ( $-95^\circ\text{C}$ ) et la solution vire lentement du vert au marron foncé. Une fois à température ambiante, le réacteur est mis sous pression d' $\text{H}_2$  (3 bar) pendant 15 min puis le milieu réactionnel est plongé dans un bain d'huile à  $110^\circ\text{C}$  et agité pendant 16h. La solution noire est évaporée en boîte à gants à l'aide d'une rampe à vide. Le solide noir collant obtenu est récupéré à l'aide de quelques spatules de PPO.

### 3-6-Echantillon 2-6

La synthèse de l'échantillon 2-4 est tout d'abord reproduite à partir de 200 mg de  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  (0,532 mmol). Puis, en boîte à gants, 2 équivalents de  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  (400 mg, 1,064 mmol) sont additionnés à la solution colloïdale de ech. 2-4. La bouteille Fischer-Porter est pressurisée sous  $\text{H}_2$  (3bar) pendant 15 min puis le réacteur, fermé et déconnecté de la bouteille d' $\text{H}_2$ , est chauffé sous agitation magnétique dans un bain d'huile à  $110^\circ\text{C}$  pendant 16h. Après évaporation sous pression réduite à l'aide d'une rampe à vide, le solide noir collant obtenu est récupéré à l'aide de quelques spatules de PPO.

### 3-7-Echantillon 2-7

Dans une bouteille Fischer-Porter, 100 mg  $\text{Fe}[\text{NSiMe}_3)_2)_2$  ( 0,266 mmol) sont dissous dans le toluène (18 mL,  $\text{H}_2\text{O} < 3\text{ppm}$ ) en boîte à gants. La solution verte est gelée en dehors de la boîte à gants dans l'azote liquide puis 1 équivalent de  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$  dilué dans le toluène (30 mg, 0,266 mmol dans 4 mL) est canulé dans le réacteur. L'atmosphère de cette dernière est évacuée à la rampe à vide et le mélange est ramené lentement à température ambiante. La solution marron foncée est plongée dans un bain d'huile à  $110^\circ\text{C}$  et agitée pendant 16h. Le

toluène est évacué en boîte à gants à l'aide d'une rampe à vide. Le solide noir et collant est récupéré à l'aide de quelques spatules de PPO.

### 3-8-Echantillons 2-8, 2-9 et 2-10

En boîte à gants, 1,128g de  $\text{Fe}[\text{NSiMe}_3]_2$  (3 mmol) sont dissous dans le mésitylène (60 mL,  $\text{H}_2\text{O} < 1$  ppm) dans une bouteille Fischer-Porter (500 mL). La solution verte est pressurisée sous  $\text{H}_2$  (3 bar) pendant 15 min puis la bouteille, fermée et déconnectée de la bouteille d' $\text{H}_2$ , est plongée dans un bain d'huile à 150 °C pendant 16h et sous agitation magnétique. En boîte à gants, la solution noire est partagée en trois parts égales dans trois bouteilles Fischer-Porter plus petites (200 mL). La première, l'**échantillon 2-8**, est directement évaporée en boîte à gants à l'aide d'une rampe à vide. A la seconde et la troisième, respectivement **échantillons 2-9** et **2-10**, sont additionnés respectivement de 1 équivalent de  $i\text{PrNHBH}_3$  (115 mg, 1 mmol) et 1 équivalent de  $i\text{PrNBH}_2$  (113 mg, 1 mmol) par rapport à la quantité de fer. Après 5 heures d'agitation, le traitement du milieu réactionnel, sous atmosphère d'argon, est le même que pour le premier échantillon et les solides noirs sont récupérés à l'aide de quelques spatules de PPO.

### 3-9-Echantillon 2-11

En boîte à gants, 800 mg de  $\text{Fe}[\text{NSiMe}_3]_2$  (2,12 mmol) sont dissous dans le mésitylène (27 mL,  $\text{H}_2\text{O} < 2$  ppm) en bouteille Fischer-Porter (500 mL). La solution verte est pressurisée sous  $\text{H}_2$  (3 bar) pendant 15 min, puis, le réacteur, fermé et déconnecté de la bouteille d' $\text{H}_2$ , est plongé dans un bain d'huile à 150 °C pendant 17h sous agitation. En boîte à gants, la solution noire est partagée en trois parts égales dans trois bouteilles Fischer-Porter plus petites (200 mL). La première, même synthèse que l'**échantillon 2-8**, est directement évaporée en boîte à gants à l'aide d'une rampe à vide, le solide collant est récupéré avec quelques spatules de PPO. Dans la seconde bouteille, même synthèse que l'**échantillon 2-9**, 1 équivalent de  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  (81 mg, 0,7 mmol), par rapport à la quantité de fer, est additionné au milieu réactionnel. La solution est chauffée est agitée pendant 16h à température ambiante, puis, le mésitylène est évaporé et récupéré avec du PPO de la même façon que précédemment. Dans la troisième bouteille, l'**échantillon 2-11**,  $5 \times 2$  équivalents de  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  (810 mg, 7 mmol

au total) sont introduits petit à petit générant un dégagement gazeux de  $H_2$ . La présence d' $H_2$  dans le réacteur est contrôlée en boîte à gants, en faisant buller le contenu de la bouteille Fischer-Porter dans un flacon de solvant via une canule. Lorsque le dégagement d' $H_2$  cesse, la solution noire obtenue est ensuite traitée de la même façon que précédemment.

## 4-Synthèse des nanomatériaux hybrides à base fer bismuth

### 4-1- Echantillon 3-1

Dans une bouteille Fischer-Porter, 80 mg de  $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$  (0,212 mmol) et 146 mg de  $Bi[N(SiMe_3)_2]_3$  (0,212 mmol) sont dissous dans l'anisole (18ml,  $H_2O < 3$  ppm) en boîte à gants. La solution vert-jaune est gelée dans l'azote liquide ( $-196$  °C) puis un mélange d' $iPr_2NHBH_3$  (27 mg, 0,234 mmol) dans l'anisole (4 mL), préalablement préparé en boîte à gants, est transféré par canule sur la solution congelée. L'atmosphère de la bouteille Fischer-Porter est évacuée sous vide, puis le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. L'anisole se liquéfie à  $-37$  °C, la solution vire lentement du vert au marron puis noir après quelques minutes sous agitation magnétique. La bouteille est pressurisée sous dihydrogène (3 bar) pendant 15 min, puis après déconnection de la bouteille d' $H_2$ , le réacteur est plongé dans un bain d'huile à  $150$  °C. L'agitation est maintenue pendant 19h. A la fin de la réaction, les particules sont fixées au barreau magnétique, le surnageant marron clair et limpide est retiré en boîte à gants avec une pipette Pasteur. Enfin, les particules noires et magnétiques sont séchées sous vide, récupérées et stockées en boîte à gants ( $m = 37,2$  mg). L'analyse élémentaire indique une composition atomique telle que  $Fe_1Bi_{0,81}$ .

Analyse élémentaire : pourcentage massique : % $_{Fe} = 22$  % et % $_{Bi} = 68$  %

### 4-2- Echantillon 3-2

En boîte à gants, 160 mg de  $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$  (0,425 mmol), 292 mg de  $Bi[N(SiMe_3)_2]_3$  (0,423 mmol) et 102 mg d'HDA (0,423 mmol) sont dissous dans l'anisole (18ml,  $H_2O < 3$  ppm) dans une bouteille Fischer-Porter. Une solution de  $iPr_2NHBH_3$  (54 mg, 0,469 mmol) dans l'anisole (4 ppm) est préparée dans un schlenk. La solution vert-jaune de précurseurs métalliques qui a

viré au marron suite à l'échange de ligands avec la HDA, est gelée dans l'azote liquide en dehors de la boîte à gants. Puis, la solution d' $i\text{PrNHBH}_3$  est canulée sur le mélange de précurseurs. Après retour à température ambiante, la bouteille Fischer–Porter est pressurisée sous  $\text{H}_2$  (3 bar) pendant 15 min puis, après déconnection de la bouteille d' $\text{H}_2$ , est plongée dans un bain d'huile préchauffé à 110 °C pendant 4h sous agitation magnétique. La solution est ensuite chauffée à 150 °C, 15 min sont nécessaires pour atteindre ce palier, cette température est maintenue pendant 19 h. A la fin de la réaction, les particules s'agglomèrent autour du barreau magnétique. Le surnageant marron clair est retiré, en boîte à gants, à l'aide d'une pipette Pasteur puis les particules sont séchées à la rampe à vide. Une poudre noire magnétique est obtenue (81 mg). L'analyse élémentaire indique une composition atomique telle que  $\text{Fe}_1\text{Bi}_{0,77}$ .

Analyse élémentaire : pourcentage massique : %<sub>Fe</sub> = 19 % et %<sub>Bi</sub> = 77 %

### 4-3-Echantillon 3-3

En boîte à gants, 80 mg de  $\text{Fe}[\text{NSiMe}_3]_2$  (0,212 mmol), 147 mg de  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  (0,213 mmol) et 343 mg d'HMDS (2,12 mmol) sont dissous dans l'anisole (18ml,  $\text{H}_2\text{O} < 3$  ppm) dans une bouteille Fischer-Porter. Une solution de  $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  (27 mg, 0,234 mmol) dans l'anisole (4 ppm) est préparée dans un schlenk. La solution vert-jaune est gelée dans l'azote liquide, puis la solution d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  est canulée sur cette dernière. Le milieu réactionnel fond en revenant lentement à température ambiante et la couleur passe du vert au marron puis au noir après quelques minutes. La bouteille Fischer-Porter est pressurisée sous  $\text{H}_2$  (3 bar) pendant 15 min puis, après déconnection de la bouteille d' $\text{H}_2$ , est plongée dans un bain d'huile préchauffé à 110 °C pendant 4h sans agitation magnétique. La température est ensuite relevée à 150 °C. Au bout d'une heure, des particules précipitent au fond de la bouteille (le précipité peut aisément être redispersé par ultrasons pour former une solution noire homogène). Après 19h à 150 °C, un solide noir a précipité au fond du réacteur, le surnageant est jaune et grisé par la présence de particules en suspension, un miroir métallique recouvre la bouteille sur une petite surface. En boîte à gants, le précipité est confiné avec un aimant et le surnageant jaune clair est retiré à l'aide d'une pipette Pasteur, les particules sont lavées avec de l'anisole (5 mL) puis séchées à la rampe à vide. Une poudre noire magnétique est obtenue (27,8 mg). L'analyse élémentaire indique une composition atomique telle que  $\text{Fe}_1\text{Bi}_{0,96}$ .

Analyse élémentaire : pourcentage massique : %<sub>Fe</sub> = 19 % et %<sub>Bi</sub> = 68 %

#### 4-4-Echantillon 3-4

En boîte à gants, 80 mg de  $\text{Fe}[\text{NSiMe}_3)_2)_2$  (0,212 mmol) sont dissous dans l'anisole (15 mL). La bouteille Fischer-Porter est pressurisée sous  $\text{H}_2$  (3bar) pendant 15 min puis, après déconnection de la bouteille d' $\text{H}_2$ , est plongée dans un bain d'huile préchauffé à 150 °C, sous agitation magnétique, des volutes blanches peuvent être observées. La température est maintenue pendant 19 h. A la fin de la réaction, l'atmosphère de  $\text{H}_2$  est retirée à la rampe à vide. En boîte à gants, 95 mg de  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$  (0,138 mmol) sont ajoutés à la solution colloïdale noire. Le mélange réactionnel est agité pendant 19 h dans un bain d'huile à 150 °C. Après réaction, les particules précipitent, le surnageant orange foncé est retiré en boîte à gants. Les particules sont lavées deux fois avec de l'anisole (5 mL) puis séchées à la rampe à vide. Une poudre noire magnétique est obtenue (26 mg).

#### 4-5-Echantillon 3-5

En boîte à gants, 80 mg de  $\text{Fe}[\text{NSiMe}_3)_2)_2$  (0,212 mmol), 20 mg de  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$  (0,029 mmol) et 343 mg d'HMDS (2,12 mmol) sont dissous dans l'anisole (18ml,  $\text{H}_2\text{O} < 3$  ppm) dans une bouteille Fischer-Porter. Une solution d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  (27 mg, 0,234 mmol) dans l'anisole (4 ppm) est préparée dans un schlenk. En dehors de la boîte à gants, la solution vert-jaune est gelée dans l'azote liquide, puis la solution d' $i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  est canulée sur cette dernière. Le milieu réactionnel fond en revenant lentement à température ambiante et la couleur passe du vert au marron puis au noir après quelques minutes. La bouteille Fischer – Porter est pressurisée sous  $\text{H}_2$  (3 bar) pendant 15 min puis, après déconnection de la bouteille d' $\text{H}_2$ , est plongée dans un bain d'huile à 110 °C pendant 4h sans agitation magnétique. La température est ensuite relevée à 150 °C, au bout d'une heure, des particules précipitent au fond de la bouteille. Le précipité peut aisément être redispersé par ultrasons pour former une solution homogène. Après 19h à 150 °C, un petit peu de solide noir a précipité au fond du réacteur, la solution est grisée par la présence de particules en suspension. La solution est centrifugée (6000 rpm, 10 min, 5 °C), le surnageant limpide et incolore est retiré, les particules sont lavées avec de l'anisole (5 mL) et centrifugées à nouveau. Enfin, le solide est séché à la rampe à vide. Une poudre noire magnétique est obtenue (16 mg). L'analyse élémentaire indique une composition atomique telle que  $\text{Fe}_1\text{Bi}_{0,13}$ .



Analyse élémentaire : pourcentage massique : %<sub>Fe</sub> = 11 % et %<sub>Bi</sub> = 6 % (échantillon dispersé dans du PPO)

### 4-6-Echantillon 3-6

En boîte à gants, la HDA (204 mg, 0,84 mmol), l'AO (120 mg, 0,43 mmol), Bi[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (146 mg, 0,21 mmol) et Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (80 mg, 0,21 mmol) sont dissous dans une bouteille Fischer-Porter dans l'anisole (10 mL). Le milieu réactionnel change de couleur (jaune-vert au marron foncé). Le réacteur est mis sous pression d'H<sub>2</sub> (3 bar) pendant 15 min puis, après déconnection de la bouteille d'H<sub>2</sub>, est plongé dans un bain d'huile à 150 °C, la solution est agitée pendant 19h. La solution colloïdale est centrifugée (6000 rpm, 10 min, 5 °C) et le surnageant orange foncé est retiré en boîte à gants. La poudre noire est lavée à l'anisole puis séchée. Une poudre noire non magnétique est récupérée (24,5 mg). L'analyse élémentaire indique une composition atomique telle que Fe<sub>0,03</sub>Bi<sub>1</sub>.

Analyse élémentaire : pourcentage massique : %<sub>Fe</sub> = 1 % et %<sub>Bi</sub> = 95 %

### 4-7-Echantillon 3-7

En boîte à gants, la HDA (408 mg, 1,68 mmol), l'AO (240 mg, 0,86 mmol), Bi[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (50 mg, 0,07 mmol) et Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (160 mg, 0,42 mmol) sont dissous dans une bouteille Fischer-Porter dans l'anisole (20 mL). Le milieu réactionnel change de couleur (jaune-vert au marron foncé). Le réacteur est mis sous pression d'H<sub>2</sub> (3 bar) pendant 15 min puis, après déconnection de la bouteille d'H<sub>2</sub>, est plongé dans un bain d'huile à 150 °C, la solution est agitée pendant 19h. La solution colloïdale est centrifugée (6000 rpm, 10 min, 5 °C) et le surnageant orangé est retiré en boîte à gants. La poudre noire est lavée à l'anisole puis séchée. Une poudre noire magnétique est récupérée (40 mg). Analyse élémentaire indique une composition atomique telle que Fe<sub>1</sub>Bi<sub>0,22</sub>.

Analyse élémentaire : pourcentage massique : %<sub>Fe</sub> = 26 % et %<sub>Bi</sub> = 30 %

## 5-Synthèse des ligands hydrosolubles dérivés du galactose

Les réactifs utilisés ont été achetés chez Sigma-Aldrich et ont été utilisés tels quels. Les contrôles par Chromatographie sur Couche Mince (CCM) ont été réalisés avec des plaques CCM dont la phase stationnaire est composée de silice et ont été révélées à l'aide de *p*-nitroanisaldéhyde sous irradiation UV à 254 et 365 nm.

### 5-1-Synthèse de l'échantillon 4-1

#### 5-1-1-Synthèse de l'espaceur (5)

Une solution de triéthylène glycol (**4**) (50 mL, 373 mmol,  $d=1,12$ ) diluée dans le THF (25 mL) est refroidie à 0°C dans un bain de glace. De la triéthylamine est ajoutée à la seringue (28,5 mL, 205 mmol,  $d=0,726$ ). Du chlorure de méthanesulfonyl (14mL, 181 mmol,  $d=1,48$ ) est ajouté goutte à goutte au milieu réactionnel à l'aide d'une ampoule à brome. Après avoir atteint la température ambiante, la solution est laissée sous agitation pendant 16h. Puis le THF est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. La solution est diluée dans l'éthanol (100 mL) et NaN<sub>3</sub> (17 g, 261 mmol) est ajouté. La solution est chauffée à reflux pendant 20h. L'éthanol est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le composé (**5**) est extrait par un mélange éther diéthylique/eau, NaCl. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>.

#### 5-1-2-Protection du galactose, synthèse de (2)

La réaction est réalisée sous atmosphère inerte de diazote. Dans un ballon de 200 mL, le D-galactose (**1**) (5 g, 27,8.mmol) est dissous dans la pyridine (49 mL). Le milieu réactionnel est refroidi dans un bain de glace (0 °C) puis on ajoute lentement avec une seringue l'anhydride acétique (25 mL, 191 mmol,  $d=0,78$ ). La couleur vire au jaune pâle, l'agitation est poursuivie pendant 8h. La solution est jaune-orange limpide, la fin de la réaction est confirmée par CCM (1 :1 MeOH/Acétate d'éthyle). La majeure partie de la pyridine est évaporée, puis, une extraction de la phase organique par un mélange acétate d'éthyle/eau (pH=1) permet

d'éliminer la pyridine restante. La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée sur filtre plissé puis l'acétate d'éthyle est évaporé. Le galactose protégé est purifié sur colonne (éluant : hexane/acétate d'éthyle 3 :1 puis 1 :1). Après évaporation un solide blanc, composé **(2)**, est obtenu.  $m = 7,824 \text{ g}$ ,  $R\% = 72 \%$ .

### 5-1-3-Bromation, synthèse de **(3)**

Le galactose protégé **(2)** (2,832 g, 7,3 mmol) est séché toute la nuit dans un ballon de 100 mL. La réaction est peu sensible à l'air mais beaucoup à l'humidité. Le ballon est rempli de  $\text{N}_2$  et refroidi dans un bain à  $0^\circ\text{C}$ . Une solution d'HBr dans l'acide acétique (1 M) est ajoutée à l'aide d'une seringue (15 mL, 15 mmol). Le milieu réactionnel est homogénéisé à l'aide des ultrasons puis l'agitation est poursuivie pendant 3h, la solution devient marron. L'extraction s'effectue dans une ampoule à décanter (250 mL) remplie de glace et d'eau, pour éliminer HBr en excès. La phase organique est transférée goutte à goutte dans un gros bécher contenant de la glace, du  $\text{NaHCO}_3$  (3 spatules) sous agitation magnétique pour neutraliser l'acide (dégagement de  $\text{CO}_2$  important). Le mélange est transféré dans une ampoule à décanter, une seconde extraction est réalisée à l'aide de dichlorométhane (DCM). La phase organique (couleur caramel) est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et filtrée sur filtre plissé. Le DCM est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Une huile marron, **(3)**, est obtenue.

### 5-1-4-Réaction de Koenigs-Knorr, synthèse de **(6)**

Quelques spatules de  $\text{CaSO}_4$  (drierite) préalablement broyée et chauffée une nuit sous vide à  $200^\circ\text{C}$  et  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (2,76 g, 10 mmol) sont introduits dans un ballon de 250 mL sous atmosphère de diazote et le DCM est ajouté (20 mL). L'espaceur **(5)** (1,75 g, 10 mmol) en solution dans le DCM (20 mL) est introduit dans le ballon avec une seringue. Le dérivé du galactose **(3)** (3,42 g, 8,33 mmol) est dissous dans le DCM (30 mL) et additionné lentement. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 12h. Le lendemain, la solution est orange pâle et un précipité vert s'est formé. Le milieu réactionnel est filtré sur célite à l'aide d'un büchner. Le DCM est évaporé à l'évaporateur rotatif en présence de gel de silice. Le produit est purifié sur colonne : 1<sup>ère</sup> élution à l'aide d'un éluant peu polaire (hexane/acétate

d'éthyle 3 :1) pour éliminer les impuretés puis la polarité de l'éluant est augmentée (2 :1 puis 1 :1). Le composé (**6**) est obtenu sous forme d'une huile jaune pâle  $m = 3,63$  g,  $R\% = 86$  %.

### 5-1-5-Déprotection, synthèse de (**7**)

On pèse 1 g de composé (**6**) ( $1,98 \cdot 10^{-3}$  mol) dans un ballon de 100mL. Sous atmosphère inerte d'azote, on ajoute à la seringue du méthanol (MeOH, 20 mL) fraîchement distillé. On pèse rapidement 32 mg de NaOMe (0,594 mmol, hygroscopique) que l'on ajoute dans le ballon. Après une heure d'agitation la réaction est terminée ce qui est confirmé par CCM (MeOH/DCM 1 : 2). Le pH de la solution est abaissé à 7 par ajout de quelques spatules de IR120 (résine acide échangeuse d'ions). Après filtration sur filtre plissé et évaporation du MeOH, le produit brut est solubilisé dans le DCM avec du gel de silice puis, le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit est purifié sur colonne avec pour éluant initial un mélange hexane/acétate d'éthyle (1 :2) puis on augmente la polarité de l'éluant avec un mélange MeOH/DCM d'abord (1 :9) puis (1 :1). (**7**) est obtenu sous forme d'une huile.  $m = 236$  mg,  $R\% = 35$  %.

### 5-1-6-Hydrogénation, synthèse de (**8**)

Le dérivé (**7**) (236 mg, 0,7 m mol) est mélangé à 50 mg de Pd sur charbon dans un ballon de 50 mL, puis, sous atmosphère inerte, on ajoute à la seringue du MeOH (10 mL) fraîchement distillé. On fait le vide dans le ballon, puis on fait buller du dihydrogène dans le milieu réactionnel sous agitation et à température ambiante. L'agitation est poursuivie pendant 4h jusqu'à ce que la réaction soit finie, vérification par CCM (MeOH/DCM 1 :5). Le milieu réactionnel est filtré sur célite puis le MeOH est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Une huile est obtenue.  $m = 215$  mg,  $R\% = 99\%$ .

### 5-1-7-Synthèse de l'échantillon 4-1

Dans un ballon de 50 mL, le dérivé (**8**) (163 mg, 0,52 mmol) est mélangé à l'anhydride succinique (57,7mg ; 0,577 mmol). Sous atmosphère inerte d'azote, on ajoute le

diméthylformamide (DMF, 5 mL), puis sous agitation la triéthylamine (0,14 mL, 1,04 mmol) est ajoutée à l'aide d'une seringue. L'agitation est poursuivie pendant 16h à température ambiante. La fin de la réaction est contrôlée par CCM (MeOH/DCM 1 :1). Le DMF est évaporé sous vide poussé, puis l'huile marron est reprise avec du méthanol et du gel de silice et est purifiée sur colonne. Après élution (MeOH/DCM 1 :2 puis 1 :1), l'**échantillon 4-1** est obtenu pur, m = 145 mg, R% = 67 %.

### 5-2-Synthèse de l'échantillon 4-2

#### 5-2-1-Synthèse de l'espaceur (9)

L'espaceur (**5**) est pesé dans un ballon de 50 mL (200 mg, 1,14 mmol) et est dilué dans le DCM (10 mL) sous atmosphère inerte. La solution est refroidie dans un bain de glace (0 °C) puis, NEt<sub>3</sub> (0,2 mL, 1,71 mmol) est ajouté à l'aide d'une seringue. Puis, le chlorure de 4-nitrobenzoyl (276 mg, 1,368 mmol) est pesé rapidement et ajouté au mélange réactionnel. L'agitation est maintenue au moins 30 min à 0°C jusqu'à la fin de la réaction, contrôlée par CCM (Hexane/Acétate d'éthyle 1 :1). L'extraction est effectuée en ajoutant une solution de NaHCO<sub>3</sub>, la phase organique est récupérée, séchée avec MgSO<sub>4</sub> (quelques spatules), filtrée sur filtre plissé. Le DCM est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif puis le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice. Après élution (hexane/acétate d'éthyle 15 :1 puis 10 :1) et évaporation des solvants, l'espaceur (**9**) est obtenu, m= 293 mg, R% = 79 %.

#### 5-2-2-Synthèse de (10)

Le dérivé (**8**), (160 mg, 0,514 mmol) et l'espaceur (**9**) (293 mg, 0,9 mmol) sont pesés et dissous dans le DMF (6 mL) sous atmosphère de N<sub>2</sub>. A la seringue, on injecte NEt<sub>3</sub> (0,13 mL, 1,2 mmol) et l'agitation est poursuivie pendant 3h à température ambiante. Après contrôle de la fin de réaction par CCM (MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1 :5), le DMF est évaporé sous vide poussé. Le produit brut est purifié sur colonne de silice (éluant MeOH/DCM 1 :10). Le dérivé (**9**) est obtenu sous forme d'une huile marron, m 229 mg, R% = 87 %.

### 5-2-3-Hydrogénation, synthèse de (11)

Le dérivé (10) (229 mg, 0,447 mmol) et du Pd sur charbon (50 mg) sont pesés et introduits dans un ballon de 50 mL. Sous atmosphère inerte de N<sub>2</sub>, on ajoute à la seringue le MeOH (10mL) fraîchement distillé. On fait le vide dans le ballon, puis on fait buller du dihydrogène dans le milieu réactionnel sous agitation et à température ambiante. L'agitation est poursuivie pendant 4h jusqu'à ce que la réaction soit finie, vérification par CCM (MeOH). Le milieu réactionnel est filtré sur célite puis le MeOH est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Une huile, (11), est obtenue. m = 210 mg, R% = 97%.

### 5-2-4-Synthèse de l'échantillon 4-2

Dans un ballon de 50 mL, le dérivé (11) (210 mg, 0,432 mmol) est mélangé à l'anhydride succinique (47 mg ; 0,472 mmol). Sous atmosphère inerte, on ajoute le diméthylformamide (DMF, 5 mL), puis sous agitation, la NEt<sub>3</sub> (0,12 mL, 0,8 mmol) est ajoutée à l'aide d'une seringue. L'agitation est poursuivie pendant 17h à température ambiante. La fin de la réaction est contrôlée par CCM (MeOH/DCM 1 :2). Le DMF est évaporé sous vide poussé, puis l'huile marron est reprise avec du méthanol et du gel de silice et est purifiée par chromatographie sur colonne. Après élution (MeOH/DCM 1 :5 puis 1 :2), l'échantillon 4-2 est obtenu pur, m = 169 mg, R%= 67 %.

## 5-3-Synthèse de l'échantillon 4-3

### 5-3-1-Synthèse de l'espaceur (13)

L'acide 3,3-dithiopropionique (12) (126,2mg; 0,6 mmol), l'EDC (287,6 mg, 1,5 mmol, CAS : 25952-53-8) et la N-hydroxysuccinimide (NHS, 172,6 mg, 1,5 mmol) sont pesés dans un ballon de 50 mL. Sous atmosphère inerte d'N<sub>2</sub>, le DCM fraîchement distillé (6mL) est ajouté à la seringue. Le milieu réactionnel est agité pendant 3h à température ambiante, la fin de la réaction est contrôlée par CCM (hexane/acétate d'éthyle 1:5). Après purification par

extraction liquide/liquide (DCM/H<sub>2</sub>O). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée sur filtre plissé et le DCM est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. L'espaceur (**13**) est obtenu avec des impuretés, m= 269 mg.

### 5-3-2-Synthèse de l'échantillon 4-3

L'espaceur (**13**) (269 mg, 0,665 mmol) est ajouté dans un ballon de 50 mL avec le dérivé du galactose (**11**) (351,5 mg, 0,723 mmol). Sous atmosphère inerte d'N<sub>2</sub> on ajoute le DMF (7mL) ainsi que NEt<sub>3</sub> (0,36 mL, 1,45 mmol) à la seringue. L'agitation est poursuivie pendant 16h à température ambiante et une solution orange foncée est obtenue. Après évaporation du DMF, le composé brut est purifié par chromatographie sur colonne (éluant : MeOH/DCM 1 :5 puis 1 :3). L'échantillon 4-3 est obtenu pur sous la forme d'un solide orange et visqueux.

## 6-Synthèse des GNP et dosage des ligands de surface

### 6-1-Synthèse des GNP

Les GNP ont été préparées selon le même protocole : en boîte à gants, environ 3 mg de particules et 5 mg de ligands sont pesés précisément dans un tube de centrifugeuse en pyrex. Par la technique de schlenk, 4 mL d'un mélange eau distillée-méthanol (3 :1) est ajouté aux particules puis la solution est agitée et dispersée 20 min dans un bain à ultrasons. Après obtention d'une solution colloïdale homogène, le mélange est centrifugé et le surnageant incolore est retiré. Les GNPs obtenues sont redispersées dans l'eau distillée (4 mL) et lavées à deux reprises afin d'éliminer les ligands en excès. Enfin les particules sont séchées à l'aide d'une rampe à vide

GNP	Type de particule	Type de ligand
GNP 4-2	Ech. 3-5	Ech. 4-2
GNP 4-3	Ech. 3-5	Ech 4-3
GNP 4-4	Ech. 3-6	Ech. 4-1
GNP 4-5	Ech. 2-4	Ech. 4-2

## 6-2-Dosage par le réactif à l'anthrone

Afin d'estimer la quantité de ligands à la surface des particules, les glucides présents dans les échantillons **GNP** sont dosés par spectroscopie visible à l'aide du réactif à l'anthrone. La solution de réactif à  $2 \text{ g.L}^{-1}$  est préparée en dissolvant 60 mg d'anthrone dans l'acide sulfurique concentré (30 mL).

Une gamme de solution étalon de D-galactose de concentrations comprises entre 40 et 1100  $\mu\text{g.mL}^{-1}$  est préparée par dilution d'une solution mère (1100  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). Dans un tube à essai, 0,5 mL de solution étalon est mélangé à 1 mL de réactif, la solution est chauffée 10 min à 85 °C, une solution verte est obtenue. Afin d'obtenir une absorbance raisonnable ( $< 1,5$ ) et élaborer une droite d'étalonnage : 0,5 mL de chaque solution obtenue après réaction est diluée par 2 mL d' $\text{H}_2\text{SO}_4$ , l'absorbance est relevée à 626 nm et à température ambiante. Le « blanc » est un mélange de 0,5 mL d'eau et 1 mL de réactif à l'anthrone chauffé à 85 °C pendant 10 min, l'absorbance est mesurée dans les mêmes conditions de dilution que précédemment.

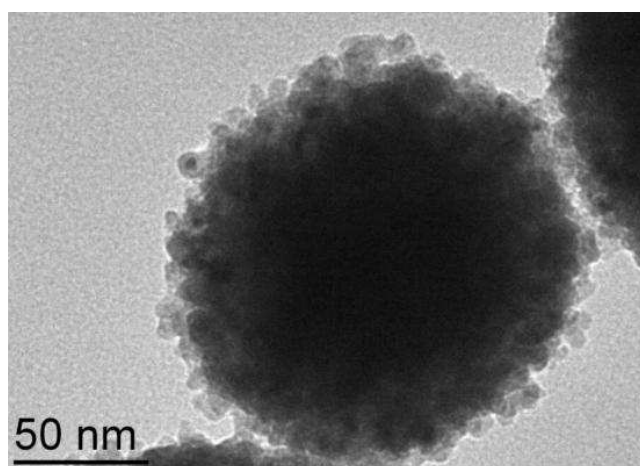
Pour le dosage des glucides, les GNP sont pesées, dispersées dans 0,5 mL d'eau distillée et mis à réagir avec 1 mL de réactif à l'anthrone selon la même procédure que celle décrite précédemment. Après retour à température ambiante et dilution, l'absorbance est mesurée et permet d'accéder directement au nombre de mole de galactose donc de ligands à la surface des GNP.

La quantité d'atome de fer à la surface des GNP a été calculée en tenant compte de modèles sphériques simples et en considérant une compacité des nanoparticules de fer de structure polytétraédrique égale à 0,7. Ainsi, connaissant l'analyse élémentaire des particules engagées ainsi que leur diamètre, le nombre d'atomes de fer par particule a pu être obtenu. Puis dans un



deuxième temps le nombre d'atome de fer recouvrant la surface. Le pourcentage d'atome surfacique a donc été estimé à 35 et 37% du fer total pour les **GNP 4-4** et **4-5** respectivement. Les GNP 4-2 et 4-3 ont été préparées à partir de l'échantillon **3-5**, d'architecture Bi@Fe, de diamètre moyen de 150 nm avec un cœur de 80 nm de diamètre, la coquille est composée de nanoparticules de fer agrégées (voir image MET ci-dessous). L'estimation du nombre d'atomes de fer en surface de ces particules a été réalisée en faisant plusieurs hypothèses : 1) la coquille de la particule est composée exclusivement de nanoparticules de fer agrégées 2) ces nanoparticules de fer possèdent les mêmes caractéristiques que les **GNP 4-4** (i.e . 35% d'atomes de fer en surface), 3) Seulement 60% de la surface des particules agglomérées sont accessibles.

Le pourcentage d'atomes de fer surfacique à été estimé à 3,4 % du fer total présent dans les **GNP 4-2** et **4-3**.



Cliché MET de l'échantillon 3-5

GNP	m (mg)	Absorbance	n galactose (μmol)	% at. Fe surfacique	Ratio galactose/ Fe <sub>surfacique</sub> (%)
GNP 4-2	2,6	0,0207	0,0112	3,4	5,3
	2,8	0,0161	0,0013	3,4	0,6
GNP 4-3	2,8	0,0178	0,0050	3,4	1,3
	2,7	0,0312	0,0355	3,4	9,7
GNP 4-4	1,1	0,186	0,3677	35	23
GNP 4-5	1,2	0,0267	0,0242	37	1,8
	2,5	0,0704	0,1184	37	7

Tableau récapitulatif des dosages réalisés sur les **GNP 4-2** à **4-5**.

## **7-Méthodes d'analyse**

### **7-1-La microscopie électronique à transmission MET**

Les grilles de microscopie ont été préparées en boîte à gants par évaporation d'une goutte de solution colloïdale d'échantillon sur une grille de microscopie de cuivre recouverte d'un film de carbone. La MET a été utilisée pour déterminer la morphologie et la taille des nanoobjets synthétisés. Au moins 200 particules ont été mesurées pour obtenir chaque histogramme de taille. La MET basse résolution a été effectuée sur un microscope JEOL 200 CX (100 kV) au service TEMSCAN de l'Université Paul Sabatier à Toulouse. La MET-HR a été effectuée par Jean-Gabriel Mattei et Marie-José Casanove au CEMES à Toulouse, sur un FEI Tecnai F20 opérant à 200kV avec correcteur de Cs et équipé d'un filtre en énergie Gatan Tridem. La résolution spatiale au sein de ce microscope est de 1,2 Å. Un porte objet environnemental a été utilisé pour certaines expériences pour protéger l'échantillon de l'air lors du transfert de la boîte à gants vers le microscope. Certaines analyses ont également été effectuées sur un microscope Philips CM30/ST fonctionnant à 300kV avec un pouvoir de résolution de 1,9 Å.

### **7-2-STEM-EELS**

Les analyses STEM-EELS ont été effectuées par Jean-Gabriel Mattei et Marie-José Casanove sur un microscope FEI Tecnai F20 opérant à 200kV avec correcteur de Cs, ce microscope est équipé d'un filtre en énergie Gatan Tridem. La longueur de caméra est de 80 mm, lors des analyses locales du Bismuth, celle-ci a été portée à 30 mm afin d'obtenir un maximum d'intensité.

### **7-3-EDX**

Les analyses de spectroscopie EDX ont été réalisées sur un microscope Philips CM20 possédant un canon à émission de champ de 200 kV. Un système de détection EDS Bruker Quantax permet d'acquérir les spectres EDX ainsi que des cartographies chimiques.

Les diaphragmes condenseurs sélectionnés sont le 100 et 70  $\mu\text{m}$  avec une taille de sonde de 2,5 à 4 nm. Le porte objet est incliné de 20 ° dans le but d'orienter la surface de la grille du porte objet perpendiculairement à l'axe du détecteur EDS. Les cartographies chimiques et spectres EDS ont été traités à l'aide du logiciel Esprit. L'intensité émise par l'élément est proportionnelle à sa concentration et à l'épaisseur de l'échantillon. Les analyses quantitatives ont été effectuées en définissant les coefficients Cliff-Lorimer et en estimant l'épaisseur de l'objet étudié.

### **7-4-Diffusion des rayons X aux grands angles, WAXS**

Les caractérisations structurales par WAXS (Wide Angle X-ray Scattering) ont été réalisées à l'état solide. En boîte à gants, l'échantillon sous forme de poudre est introduit dans un capillaire Lindemann de 1 mm ou 1,5 mm dans le cas où l'échantillon est mélangé à du PPO, puis le capillaire est scellé sous argon. Les mesures de diffraction des RX des échantillons sont effectuées par irradiation à l'aide d'une source de molybdène munie d'un monochromateur de graphite pour sélectionner la longueur d'onde  $K \alpha$  à 0,07107 nm. Un détecteur Amptek X-123SDD a été utilisé pour s'affranchir de la fluorescence du bismuth. Les données sont typiquement constituées de 457 points dans la gamme  $0^\circ \leq \theta \leq 65^\circ$  pour des valeurs de  $s$  équidistantes [ $s = 4\pi (\sin \theta / \lambda)$ ]. Les mesures et les traitements des données ont été effectués par Jean-Gabriel Mattei et Pierre Lecante au CEMES, Toulouse.

### **7-5-Spectroscopie d'absorption des rayons X, XAS**

Les mesures d'absorption des RX (XANES et EXAFS) ont été réalisées sur les lignes de lumières C ou X1 au synchrotron HASYLAB de Hambourg. Dans le cas d'échantillons bimétalliques, deux pastilles de poudre mélangée à du PPO ont été pressées de façon à avoir des compositions idéales pour des mesures aux seuils d'absorption K du fer (7112 eV) et  $L_3$  du bismuth (13412 eV). Les pastilles sont insérées sur des supports d'aluminium, puis, ces derniers sont enrobés de Kapton (bande adhésive en polyimide) et transportés à Hambourg dans des portes échantillons sous atmosphère d'argon où ils sont stockés en boîte à gants. Les mesures ont été effectuées en mode transmission à température ambiante en utilisant le

monochromateur Si (111). La référence métallique de fer  $\alpha$  ou de bismuth rhomboédrique est mesurée simultanément pour une calibration en énergie plus précise. Les mesures ont été réalisées avec l'aide de Pierre Lecante, Catherine Amiens, Diana Ciuculescu-Pradines, Marie-José Casanove, Robert Benfield, Carolin Schmitz-Antoniak et Jean-Gabriel Mattei. Le traitement des données expérimentales a été effectué à l'aide du logiciel Athena.<sup>5</sup>

### 7-6-Mesures SQuID

Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Chimie de Coordination par Alain Mari responsable du Service des Mesures Magnétiques. Les échantillons sont préparés en boîte à gants, en insérant le produit sous forme solide dans des gélules en gélatine. Le produit est comprimé dans une première gélule par une seconde gélule de diamètre inférieur, qui permet de maintenir immobile la poudre durant toute la durée de la mesure. Les mesures sont réalisées sur un spectromètre Super Quantum Interference Device (MPMS Quantum Design 5,5) pouvant mesurer jusqu'à  $10^{-7}$  emu avec une précision de  $10^{-8}$  emu. La température peut varier de 2K à 400K. Le champ magnétique est imposé par une bobine supraconductrice permettant d'atteindre un champ de 5,5T.

### 7-7-Spectrométrie Mössbauer

Les mesures par spectrométrie Mössbauer ont été réalisées à l'Université du Maine par Jean-Marc Greneche et Nader Yaacoub. Les échantillons ont été préparés en boîte à gants en remplissant un porte échantillon d'une fine couche d'échantillon mélangé à du PPO avec une composition de  $5 \text{ mg}_{\text{Fe}}.\text{cm}^{-2}$ . Les spectres Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  ont été enregistrés en utilisant du  $^{57}\text{Co}$  dans une matrice de Rh comme source de rayon  $\gamma$ , celle-ci est montée sur un dispositif électromagnétique classique dont la vitesse évolue selon un signal triangulaire. Les mesures ont été effectuées à 300 K et 77 K sans champ magnétique externe et à 10 K sous un champ de 8 T orienté parallèlement par rapport au rayon  $\gamma$ . Les spectres ont été traités en utilisant le logiciel MOSFIT,<sup>6</sup> les structures hyperfines ont été modélisées par une procédure d'ajustement de moindre carré impliquant des sextuplets Zeeman composés soit de Gaussienne soit de Lorentzienne. Les valeurs de déplacement isomérique se réfèrent à celle du fer  $\alpha$  à 300 K.

### **7-8-Mesures d'absorption et de dichroïsme circulaire magnétique (XMCD)**

Les spectres XANES et le signal XMCD associé ont été mesurés dans un régime de RX mou au seuil d'absorption  $L_{3,2}$  du fer sur la ligne de lumière PM3 du synchrotron BESSY II à Berlin en collaboration avec Carolin Schmitz-Antoniak, Anne Warland et Jean-Gabriel Mattei. Les mesures ont été effectuées à 13 K sous champ magnétique externe  $\mu_0 H_{\text{ext}}$  de  $\pm 3$  T selon une polarisation fixée à 0,8 à une énergie variant entre 680 eV et 780 eV. Le dépôt d'une goutte d'échantillon (dispersé dans le toluène fraîchement distillé) sur un substrat de graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) se fait dans une boîte à gants connectée à l'ensemble de l'installation de mesure. L'échantillon est placé dans la chambre de mesure au moyen de cannes de transfert.

### **7-9-Spectroscopie XPS**

Dans la boîte à gant connectée au spectromètre XPS, l'échantillon est fixé sur un porte échantillon à l'aide d'une bande adhésive conductrice. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Thermo Scientific, l'émission de photoélectrons résulte de l'irradiation de l'échantillon par la raie  $K \alpha$  de l'aluminium ( $h\nu = 1486,6$  eV). L'appareil est calibré à l'aide des raies de photoémission de l'or ( $Au 4f_{7/2} = 83,9$  eV) et du cuivre ( $Cu 2p_{3/2} = 932,5$  eV), dans les conditions de mesure la largeur à mi-hauteur de la raie  $Au 4f_{7/2}$  est de 0,86 eV. Les spectres ont été analysés et ajustés à l'aide du logiciel CasaXPS. Les mesures ont été réalisées à l'IPREM à Pau par Jean-Gabriel Mattei, Jean-Charles Dupin, Joachim Allouche et Danielle Gonbeau.

### **7-10-Résonance Magnétique Nucléaire, RMN**

Les expériences RMN  $^1H$  et  $^{11}B$  ont été réalisées sur deux types de spectromètres Bruker disponibles au Laboratoire de Chimie de Coordination, respectivement l'ARX250 et le DPX300.

## Bibliographie du chapitre V :

- 
- <sup>1</sup> M. Vehkamäki, T. Hatanpää, M. Ritala, M. Leskela, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, 14, 3191.  
<sup>2</sup> R. A. Andersen, K. Faegri, J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W. P. Leung, K. Rypdal, *Inorganic Chemistry* **2002**, 27, 1782.  
<sup>3</sup> V. Stavila, J. H. Thurston, D. Prieto-Centurion, K. H. Whitmire, *Organometallics* **2007**, 26, 6864.  
<sup>4</sup> F. Calderazzo, A. Morvillo, G. Pelizzi, R. Poli, F. Ungari, *Inorganic Chemistry* **1988**, 27, 3730.  
<sup>5</sup> B. Ravel, M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* **2005**, 12, 537.  
<sup>6</sup> Logiciel Mosfit développé par J. Teillet, F. Varret, *Non publié*, Université du Maine.

# **ANNEXES**

## **1-Principaux précurseurs pour l'obtention de nanoparticules de fer**

### **1-1-Les sels de fer**

Les sels de fer, principalement  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{FeSO}_4$  ont été utilisés dès les années 40 pour produire des nanoparticules d'oxydes de fer par électrodéposition,<sup>1,2</sup> mais aussi plus tard dans des systèmes lamellaires,<sup>3</sup> par coprécipitation d'un mélange  $\text{FeCl}_2$  /  $\text{FeCl}_3$ .<sup>4</sup> Par la suite, la réduction de sels de fer par  $\text{NaBH}_4$  a conduit à l'obtention de façon reproductible d'alliages Fe-B avec une distribution en taille étroite ou d'alliages FeCo et FeNi.<sup>5,6</sup>

### **1-2- Complexe $\text{Fe}(\text{acac})_3$**

Sun et al. a décrit pour la première fois en 2002 la synthèse de nanoparticules monodisperses de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  par décomposition/réduction de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  en présence de polyol. Les nanoparticules obtenues sont de 4 nm et monodisperses, il est possible d'obtenir des objets plus gros jusqu'à 20 nm par décomposition de précurseur et croissance sur les germes préformés. Les nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  peuvent être soit oxydées en maghémite ou être réduites en fer  $\alpha$  sous atmosphère réductrice  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%) à 400 °C.<sup>7</sup>

Selon les travaux de Yamamuro et al., augmenter la quantité d'1,2-hexanediol promouvrait la formation de phase de fer- $\alpha$  au détriment de l'oxyde.<sup>8</sup>

### **1-3-Le complexe $\text{Fe}(\text{Cup})_3$**

Rockenberger et al. ont publié la première synthèse de nanoparticules  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  par décomposition du précurseur  $\text{Fe}(\text{Cup})_3$  dans l'oleylamine. La taille des nanoparticules peut varier entre 7 et 10 nm suivant la température du milieu réactionnel dans lequel le précurseur est injecté (entre 250 et 300°C).<sup>9</sup>

Note : Cup: *N*-nitrosophenylhydroxylamine,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}^-$



### 1-4-Le complexe $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Le complexe de fer pentacarbonyl,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , a largement été utilisé durant les quarante dernières années. Facilement décomposable thermiquement, le mécanisme et la cinétique de réaction restent néanmoins très complexes. Une grande variété d'espèces carbonylées et de clusters intermédiaires sont susceptibles de se former et de catalyser la réaction ce qui peut être un frein à l'obtention de particules de tailles et de formes contrôlées.<sup>1</sup> L'unique sous-produit de la réaction, CO, peut être en partie éliminée, de ce fait, ce précurseur est très souvent utilisé pour la préparation de nanoobjets.

Ainsi, dès la fin des années 70, des travaux mettant en jeu la décomposition de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  entre 140 °C et 160 °C en présence de polymères agissant comme stabilisant ont permis de produire des nanoparticules entre 6 et 20 nm.<sup>10</sup>

Par la suite, des méthodes d'ensemencement ont été utilisées notamment par Farrell et al. pour faire croître des nanoparticules de fer monodisperses : d'une part, par ensemencement hétérogène en décomposant  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sur des germes de platine pour obtenir des nanoparticules de tailles comprises entre 5,8 et 9,2 nm (les valeurs d'aimantation à saturation sont alors de 174 et 200  $\text{A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$  respectivement pour des nanoparticules de 7 et 9,2 nm) ; par ensemencement homogène d'autre part, par décomposition de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sur les germes de fer préformés pour obtenir des particules de tailles comprises entre 9,1 nm et 19nm dans respectivement l'acide oléique et un mélange acide oléique/oleylamine (l'aimantation à saturation est cette fois plus faible et atteint 132  $\text{A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$  pour des nanoparticules de 11,2 nm).<sup>11</sup>

Plus récemment Yang et al. ont pu obtenir par décomposition à 180°C dans le kérosène, des particules monodisperses ajustables entre 3 et 12 nm avec une aimantation à saturation de 150  $\text{A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ .<sup>12</sup>

$\text{Fe}(\text{CO})_5$  permet d'obtenir des particules avec un bon rendement, mais dans la plupart des cas l'aimantation à saturation des objets obtenus est faible en comparaison de celle connue pour le fer massif. Cette baisse de l'aimantation peut s'expliquer d'une part, par le fait que le monoxyde de carbone résiduel est fortement coordinant et peut altérer les propriétés magnétiques de surface, qui plus est sur les nanoparticules de petites tailles ( $d < 10\text{nm}$ ) dont le rapport surface/volume est augmenté. D'autre part, la capacité qu'ont les nanoparticules de fer d'activer la liaison C-O peut induire la formation d'oxyde de surface. Cette rupture de liaison aura également pour double inconvénient de générer une pollution de la maille métallique par

la formation de carbure. Toutefois, c'est cette activité particulière qui fait du fer un bon catalyseur pour la réaction de Fischer -Tropsch.

### 1-5-Complexe Fe(OI)<sub>3</sub>

Hyeon et al. ont pu établir que durant la décomposition de Fe(CO)<sub>5</sub> en présence d'acide oléique, il se formait *in situ* un complexe d'oléate de fer, Fe(OI)<sub>3</sub>. Ils ont donc synthétisé Fe(OI)<sub>3</sub> à partir de réactifs peu onéreux FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O et l'oléate de sodium pour obtenir ce nouveau précurseur. En décomposant l'oléate de fer à différentes températures (comprises entre 274 et 365 °C), ils ont obtenu des nanoparticules d'oxyde de fer de tailles variées (de 5 à 22nm) et monodisperses, en grande quantité (40 g), et sans aucune étape ultérieure de sélection en tailles.<sup>13, 14</sup>

Han et al., après réduction sous un mélange Ar/H<sub>2</sub> et recuit à 700°C, de particules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> synthétisées de la façon précédente, ont obtenu des nanoparticules de fer α avec une aimantation proche du massif (213 A.m<sup>2</sup>.kg<sub>Fe</sub><sup>-1</sup>) mais avec une distribution bimodale très large (entre 20 et 47 nm).<sup>15</sup>

### Bibliographie de l'annexe I :

<sup>1</sup> D. L. Huber, *Small* **2005**, 1, 482.

<sup>2</sup> F. E. Luborsky, *The Journal of Physical Chemistry* **1957**, 61, 1336.

<sup>3</sup> S. Mann, J. P. Hannington, *Journal of Colloid and Interface Science* **1988**, 122, 326.

<sup>4</sup> Y. S. Kang, S. Risbud, J. F. Rabolt, P. Stroeve, *Chemistry of Materials* **1996**, 8, 2209.

<sup>5</sup> S. Linderroth, S. Mørup, A. Meagher, J. Larsen, M. D. Bentzon, B. S. Clausen, C. J. W. Koch, S. Wells, S. W. Charles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1989**, 81, 138.

<sup>6</sup> R. D. Zysler, C. A. Ramos, H. Romero, A. Ortega, *Journal of Materials Science* **2001**, 36, 2291.

<sup>7</sup> S. Sun, H. Zeng, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 8204.

<sup>8</sup> S. Yamamuro, T. Ando, K. Sumiyama, T. Uchida, I. Kojima, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **2004**, 43, 4458.

<sup>9</sup> J. r. Rockenberger, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 11595.

<sup>10</sup> C. Griffiths, M. Ohoro, T. Smith, *Journal of Applied Physics* **1979**, 50, 7108.

<sup>11</sup> D. Farrell, S. A. Majetich, J. P. Wilcoxon, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 11022.

<sup>12</sup> H. Yang, F. Ito, D. Hasegawa, T. Ogawa, M. Takahashi, *Journal of Applied Physics* **2007**, 101, 09J112.

<sup>13</sup> T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. B. Na, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 12798.

<sup>14</sup> J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nature Materials* **2004**, 3, 891.

<sup>15</sup> Y. C. Han, H. G. Cha, C. W. Kim, Y. H. Kim, Y. S. Kang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 6275.

## 2-WAXS

Le WAXS (*Wide Angle X-ray Scattering*) ou Diffusion de Rayons X aux Grands Angles, est une technique de choix pour l'étude de matériaux ne présentant pas d'ordre cristallin à longue distance. Cette technique consiste à irradier un échantillon avec un rayonnement X monochromatique, puis à collecter l'intensité du signal diffusé dans toutes les directions de l'espace, et plus particulièrement aux grands angles. Après traitement, certaines informations structurales peuvent être retrouvées.

### 2-1-Principe

Une substance non-cristallisée soumise à une irradiation de rayons X monochromatiques de longueur d'onde  $\lambda$  produit donc un rayonnement de diffusion d'intensité  $I(S)$ ,  $S$  étant le module du vecteur de diffusion  $\vec{S}$  (égal à  $\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ , avec  $2\theta$  correspondant à l'angle de diffusion). Cette intensité du rayonnement diffusé s'exprime :

$$I(S) = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M f_i(S) \cdot f_j^*(S) \cdot e^{i\phi_{ij}(S)} \quad \text{Eq. AII-1}$$

- avec
- $M$  le nombre d'atomes compris dans le volume d'échantillon irradié
  - $f_i(S)$  le facteur de diffusion de l'atome  $i$
  - $\phi_{ij}(S) = \vec{S} \cdot \vec{r}_{ij}$ , où  $\vec{r}_{ij}$  est le vecteur distance entre les atomes  $i$  et  $j$

Cette équation peut être simplifiée selon les trois catégories de paires atomiques  $ij$  mises en jeu :

- Si  $i = j$ , la diffusion provient d'un seul et même atome et ne dépend pas de l'arrangement spatial des atomes. Cette contribution à l'intensité est notée  $I_{indep}(S)$ , et s'exprime :

$$I_{indep}(S) = \sum_{i=1}^M f_i^2(S) \quad \text{Eq. AII-2}$$

- Si  $i \neq j$  et que les atomes  $i$  et  $j$  appartiennent à une même particule, la contribution à l'intensité diffusée est notée  $I_{intra}(S)$ , et s'exprime après intégration suivant la formule de Debye :<sup>[1]</sup>

$$I_{intra}(S) = 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N f_i(S) \cdot f_j^*(S) \cdot \frac{\sin(S \cdot r_{ij})}{S \cdot r_{ij}} \cdot e^{-b_{ij}S^2} \quad \text{Eq. AII-3}$$

où  $N$  est le nombre d'atomes dans la particule et  $b_{ij}$  un facteur d'agitation.

- Si  $i \neq j$  et que les atomes  $i$  et  $j$  appartiennent à deux particules distinctes, alors la distance  $r_{ij}$  évolue dans l'espace et le temps et la contribution à l'intensité diffusée, notée  $I_{inter}(S)$ , ne possède pas d'expression générale et peut même être négligée compte tenu de sa faible valeur.

L'intensité diffusée  $I(S)$  peut donc s'exprimer compte tenu de ces simplifications et de cette approximation comme :  $I(S) = I_{indep}(S) + I_{intra}(S)$ .

L'intensité réduite  $i(S)$  est alors définie comme la différence entre l'intensité diffusée  $I(S)$  et l'intensité indépendante  $I_{indep}(S)$ , et porte en elle toute l'information structurale que l'on cherche à isoler. Expérimentalement, on l'obtient après corrections à partir de la mesure brute de  $I(S)$  et de l'expression  $i_{exp}(S) = I(S) - I_{indep}(S)$ . Théoriquement, des modèles structuraux peuvent également conduire à l'intensité réduite en leur appliquant la formule de Debye :  $i_{the}(S) = I_{intra}(S)$ .

## 2-2- Dispositif expérimental

Le schéma du dispositif utilisé pour mener une expérience WAXS est représenté sur la Figure AII-1. La figure AII-2 présente une photo de l'appareil disponible au CEMES, qui a servi à la mesure des échantillons. L'échantillon est à l'intérieur d'un tube cylindrique que le faisceau de rayons X atteint perpendiculairement. Le tube utilisé est un capillaire en verre de Lindemann qui présente une faible absorption aux rayons X, et dont l'absorption peut être corrigée. Il permet l'avantage d'être scellé pour que l'échantillon soit protégé de l'air tout au

long de la mesure. Un détecteur permet de collecter l'intensité diffusée selon différents angles de diffusion  $2\theta$ .

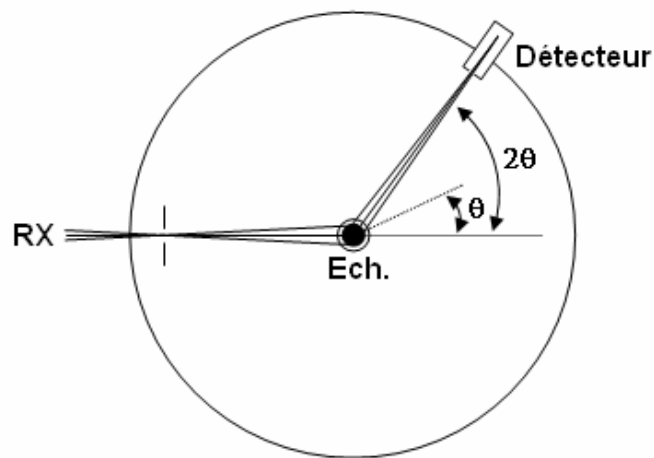


Figure AII-1 : Schéma d'une expérience WAXS pour un échantillon cylindrique

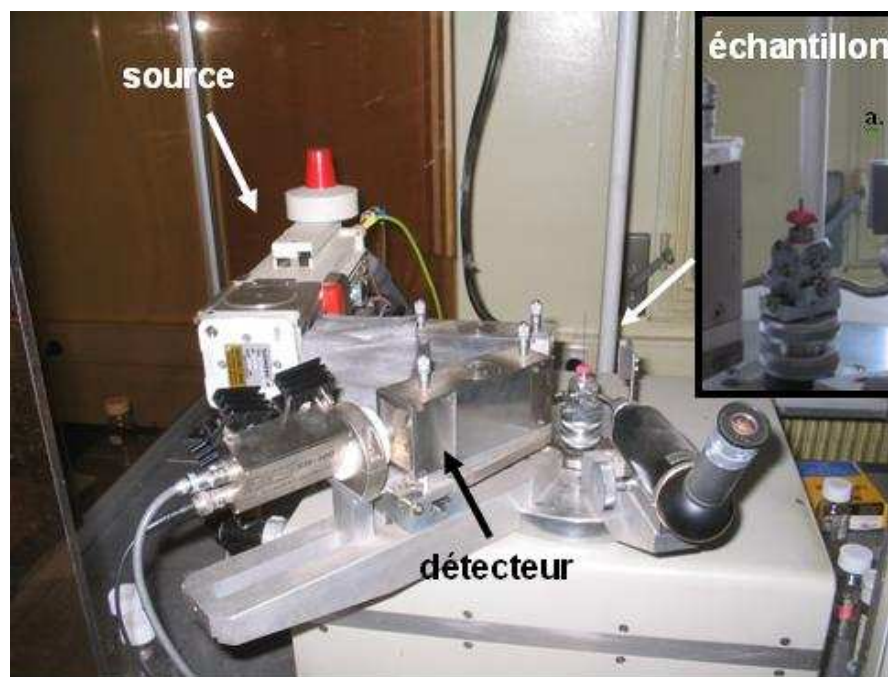


Figure AII-2 : Dispositif WAXS disponible au CEMES

## 2-3-Traitement

L'intensité réduite est obtenue d'après la relation  $i_{\text{exp}}(S) = I(S) - I_{\text{indep}}(S)$  en soustrayant à la mesure brute  $I(S)$  la valeur calculée pour  $I_{\text{indep}}(S)$  selon l'équation Eq. AII-2. Toutefois de

nombreuses corrections sont à apporter à la mesure brute  $I(S)$  pour ne pas tenir compte, dans le signal, des diffusions d'origine non structurale (comme les phénomènes d'absorption ou de polarisation du rayonnement incident). L'intensité de diffusion  $I(S)$  et l'intensité  $I_{ech}(S)$  provenant effectivement de l'échantillon et de nature purement structurale sont liées par :

$$I(S) = \frac{1}{P(S)} \cdot \frac{1}{A(S)} \cdot \frac{1}{1 + R_{21}(S)} \cdot [I_{ech}(S) - \alpha \cdot I_{fluor} \cdot A'(S) - Y(S) \cdot I_{incoh}(S) \cdot A''(S)] \quad \text{Eq. AII-4}$$

avec -  $P(S)$  le facteur de polarisation

-  $A(S)$  le facteur d'absorption de l'échantillon à la longueur d'onde incidente  $\lambda$

-  $R_{21}(S)$  le facteur de diffusion multiple

-  $I_{fluor}$  l'intensité du rayonnement de fluorescence

-  $A'(S)$  le facteur d'absorption de l'échantillon pour le rayonnement de fluorescence à la longueur d'onde  $\lambda'$  (avec  $\lambda' > \lambda$ )

-  $\alpha$  la fraction de l'intensité du rayonnement de fluorescence effectivement mesurée

-  $I_{incoh}(S)$  l'intensité du rayonnement de diffusion incohérente

-  $A''(S)$  le facteur d'absorption de l'échantillon pour le rayonnement de diffusion incohérente à la longueur d'onde  $\lambda''$  (avec  $\lambda'' > \lambda' > \lambda$ )

-  $Y(S)$  la fraction de l'intensité incohérente effectivement mesurée

Une fois  $I_{ech}(S)$  isolé après corrections et normalisation, on obtient l'intensité réduite de diffusion  $i(S)$ . Cette intensité réduite est alors reliée par transformée de Fourier à la Fonction de Distribution Radiale électronique (FDR) :

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi \rho_0 r^2 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty S \cdot i(S) \cdot \sin(r \cdot S) \cdot dS \quad \text{Eq. AII-5}$$

avec -  $\rho(r)$  la fonction de densité électronique radiale

-  $\rho_0$  la densité électronique moyenne dans l'échantillon

## 2-4-Résultats et limites

La fonction de distribution radiale se trouve dans l'espace réel des distances inter-atomiques présentes au sein des particules contenues dans l'échantillon : un maximum de la courbe FDR

correspond donc à une distance effective entre deux atomes d'une même particule. Mais la FDR ne suffit pas à elle seule à déterminer une structure. Seule sa comparaison à des FDR simulées pour différents types de structure peut permettre de valider un modèle lorsqu'un parfait accord entre fonctions théoriques et expérimentales est obtenu. Pour plus de sûreté, la comparaison est également à faire dans l'espace réciproque.

La FDR permet également d'obtenir une information sur la taille des particules : la distance globale sur laquelle s'étendent les oscillations de distances inter-atomiques (appelée longueur de cohérence) correspond directement à la taille de la part « cristalline » des particules. Ainsi un biais est souvent observé entre cette taille et celle obtenue par exemple par microscopie électronique en transmission : la longueur de cohérence apparaît plus courte. Cette différence est attribuée à un désordre qui peut intervenir pour les couches proches de la surface où signaler le caractère polycristallin d'un objet. La longueur de cohérence n'est donc une évaluation fiable de la taille des nanoparticules que dans le cas d'objets très bien cristallisés. Néanmoins c'est une donnée statistique très importante et qui apporte des renseignements en la comparant aux mesures de tailles issues de la microscopie électronique en transmission.

La technique de diffusion de rayons X aux grands angles est maintenant de plus en plus employée dans le cadre de l'étude structurale de NP<sub>s</sub> métalliques du fait de sa précision surtout pour des particules de très petites tailles. Ainsi des mesures WAXS ont par exemple permis de lever une ambiguïté structurale qui pesait sur les clusters de Günter Schmid à 55 atomes d'or. La structure cfc de ces clusters Au<sub>55</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub> a clairement pu être démontrée,<sup>1</sup> réfutant l'idée d'un arrangement atomique sous forme icosaédrique que laissaient entendre certaines études.<sup>2</sup> A l'inverse, des NP<sub>s</sub> de Cobalt d'une taille de l'ordre du nanomètre qui apparaissaient être un mélange de structures cc et hc,<sup>3</sup> se sont avérées être des empilements polytétraédriques non-périodiques après une analyse détaillée de leurs mesures WAXS.<sup>4</sup>

Les avantages du WAXS résident donc dans l'accès à la détermination des structures même à très petites tailles, avec la possibilité d'observer de très légères contractions ou dilatations des paramètres de maille de différentes structures. Ses inconvénients, en raison de la nature statistique de la mesure, sont qu'un désordre trop important entraîne un effondrement du signal, et que la présence d'éléments légers en surface (comme des traces d'oxydation) n'est pas détectable. De plus, dans le cas d'espèces bimétalliques, la répartition chimique des espèces ne peut pas être élucidée puisque la FDR n'est pas spécifique d'un atome donné.

## Bibliographie de l'annexe II :

---

<sup>1</sup> R. E. Benfield, D. Grandjean, M. Krall, R. Pugin, T. Sawitowski, G. n. Schmid, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, 1961.

<sup>2</sup> D. H. Rapoport, W. Vogel, H. Cölfen, R. Schlögl, *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, 4175.

<sup>3</sup> M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. O. Ely, C. Amiens, B. Chaudret, *Physical Review B* **1998**, 57, 2925.

<sup>4</sup> F. Dassenoy, M. J. Casanove, P. Lecante, M. Verelst, E. Snoeck, A. Mosset, T. Ould-Ely, C. Amiens, B. Chaudret, *Journal of Chemical Physics* **2000**, 112, 8137.



## 3-X-ray Absorption Spectroscopie

La spectroscopie XAS (*X-ray Absorption Spectroscopy*) est une technique d'analyse par rayons X qui apporte de nombreuses informations, notamment structurales. Elle regroupe sous cette appellation les analyses de type EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) et XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*).

### 3-1-Principe

Les rayons X (ondes électromagnétiques d'énergies comprises entre 1 et 200 keV) sont partiellement absorbés par toute matière du fait d'interactions inélastiques comme par exemple l'effet photoélectrique. Ainsi, en mesurant l'intensité d'un faisceau X monochromatique avant ( $I_0$ ) et après ( $I$ ) passage à travers un échantillon d'épaisseur  $d$ , on a:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu(E) \cdot d} \quad \text{Eq. AIII-1}$$

avec  $E$  l'énergie des photons et  $\mu(E)$  le coefficient d'absorption de l'échantillon. Ce coefficient d'absorption dépend de l'énergie du rayonnement incident, et décroît selon une loi en  $1/E^3$ . On observe également des sauts dans le coefficient d'absorption, lorsque  $E$  varie. Ils correspondent à des pics d'absorption de photons, d'énergie suffisante pour arracher des électrons de niveaux électroniques de cœur de l'atome : niveaux K, L, M, etc... (fig. AIII-1).

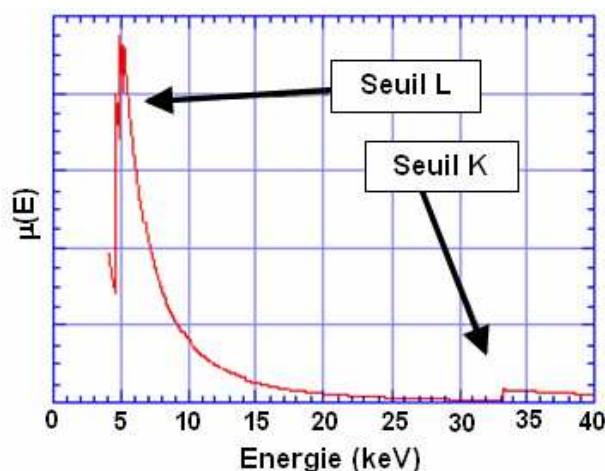


Figure AIII-1: Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie

L'électron ainsi éjecté de l'atome est appelé photoélectron, et possède sa propre énergie cinétique. Il lui est associé une onde sphérique centrée sur l'atome ayant absorbé le photon X (dit atome « absorbeur ») qui vient de perdre cet électron (Fig. AIII-2).

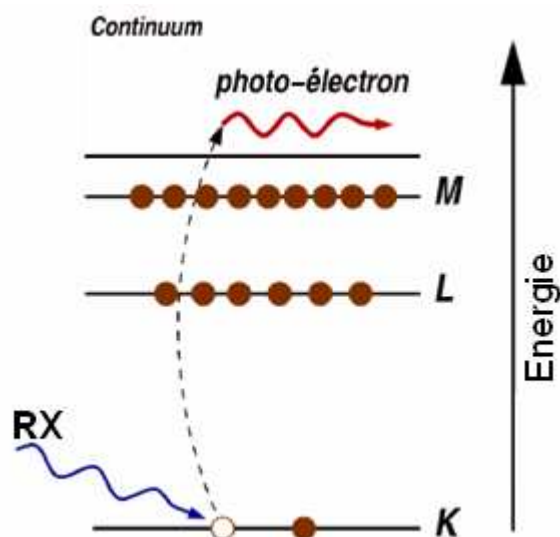


Figure AIII-2 : L'électron de cœur est éjecté de l'atome sous forme d'un photoélectron

La partie située au niveau du seuil d'absorption (énergie du seuil +/- 50 eV) est appelée XANES, et donne des informations sur la nature de l'élément irradié, son état d'oxydation et la symétrie de son environnement. La partie située au-delà de la zone XANES est appelée EXAFS, et est caractérisée par la présence d'oscillations qui s'amortissent au fur et à mesure que l'énergie augmente (fig. AIII-3).

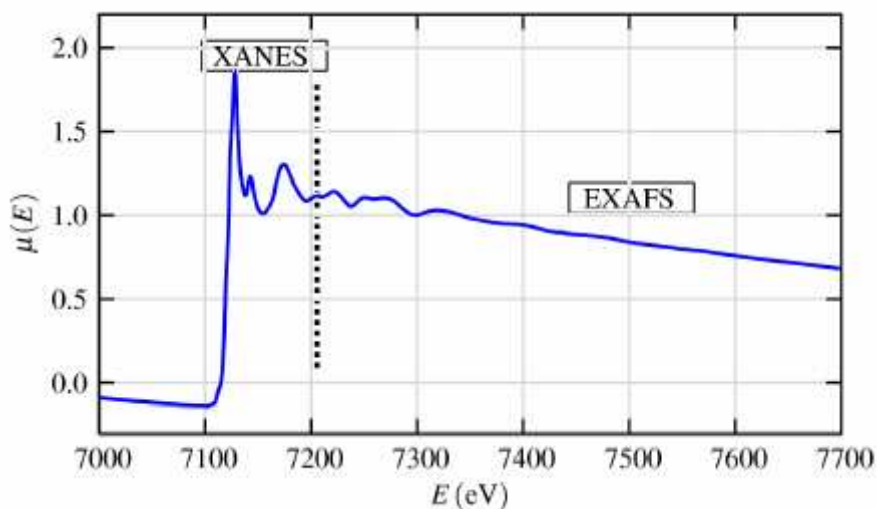


Figure AIII-3 : Spectre XAS de FeO au seuil K du Fer : parties XANES et EXAFS

Ces oscillations sont dues aux interférences entre l'onde sphérique associée au photoélectron éjecté (centrée sur l'atome absorbeur) et cette même onde rétrodiffusée par les atomes voisins, dits atomes « diffuseurs » (fig. AIII-4). Ces oscillations dépendent directement de la géométrie adoptée par les atomes voisins de l'absorbeur, de leur nombre et de leur nature.<sup>1</sup> Leur analyse détaillée permet d'en extraire des informations structurales : coordinnence, nature et distances des proches voisins. La technique EXAFS est ainsi une sonde très locale de la structure autour d'une espèce donnée.

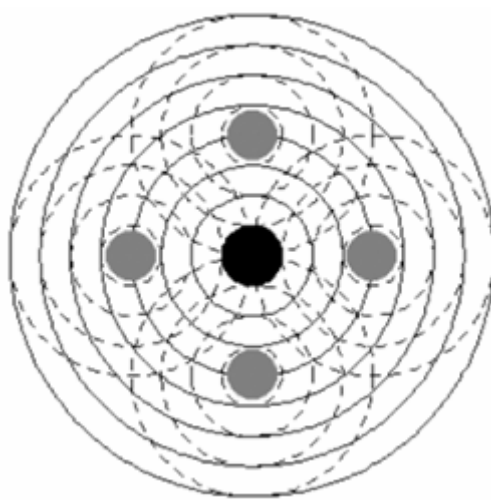


Figure AIII-4 : Interférences entre les ondes de l'absorbeur et de 4 diffuseurs

### 3-2-Dispositif expérimental

La Figure AIII-5 représente un dispositif expérimental nécessaire à une mesure XAS en transmission. Dans un premier temps, un faisceau de rayons X monochromatique est généré à l'aide d'un monochromateur, avec lequel l'échantillon est directement irradié. Deux systèmes de détection permettent de mesurer l'intensité du signal avant et après passage à travers l'échantillon.

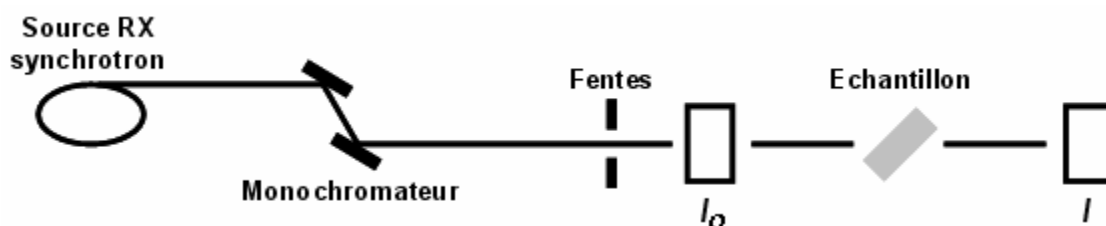


Figure AIII-5: Schéma d'une expérience XAS

La dépendance en énergie du coefficient d'absorption  $\mu(E)$  d'une espèce donnée à un seuil choisi donne la mesure brute du signal XAS :

$$\mu(E) \cdot d = \ln \frac{I_0}{I} \quad \text{Eq. AIII-2}$$

La Figure AIII-6 présente le dispositif expérimental disponible sur la ligne de lumière  $X_1$  au synchrotron du Hasylab, sur lequel nous avons mesuré certains de nos échantillons. Pendant la mesure, la plaque d'aluminium qui contient 5 échantillons sous forme de pastilles se trouve dans un sac rempli d' $N_2$  en flux dynamique, comme protection supplémentaire contre une éventuelle oxydation.

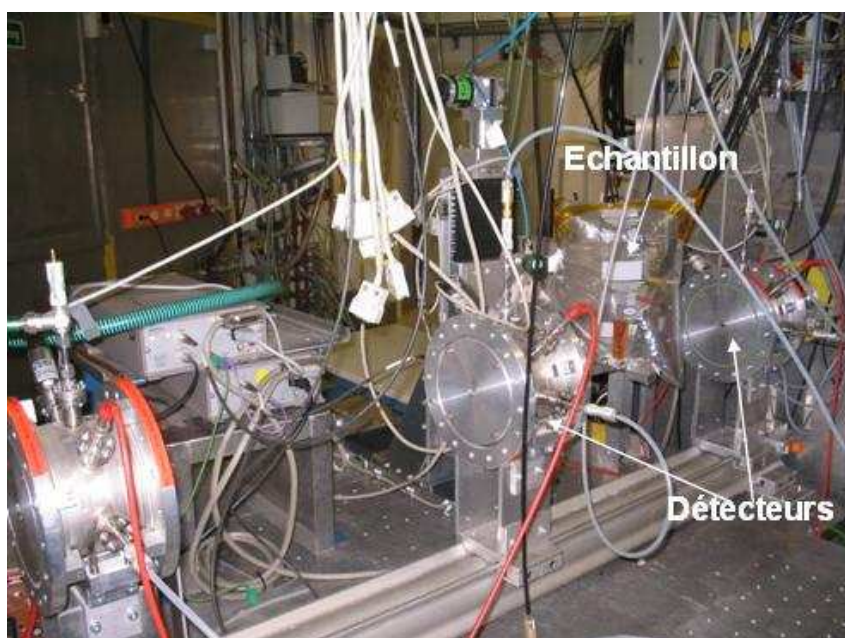


Figure AIII-6 : Dispositif expérimental sur la ligné de lumière  $X_1$  au synchrotron du Hasylab

### 3-3-Traitements

#### 3-3-1-EXAFS et transformée de Fourier

Le coefficient d'absorption  $\mu(E)$  qui contient toutes les informations structurales doit subir divers traitements pour rendre plus explicites ces données. La part oscillante  $\chi(E)$  du coefficient d'absorption est tout d'abord extraite selon :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0} \quad \text{Eq. AIII-3}$$

Cette étape revient à soustraire la contribution  $\mu_0(E)$  de l'atome isolé (par lissage de la courbe) et à normaliser l'absorption (fig. AIII-7).

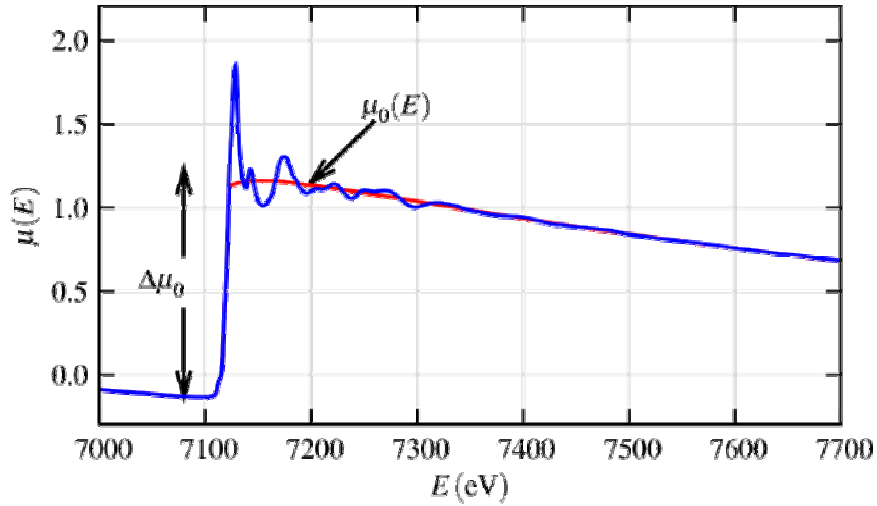


Figure AIII-7 : Soustraction de  $\mu_0(E)$  et normalisation

Le phénomène d'interférence qu'est l'EXAFS est lié à la nature ondulatoire du photoélectron, et il est d'usage de travailler plus en terme de vecteur d'onde  $k$  (en  $\text{\AA}^{-1}$ ) que d'énergie des rayons X :

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{(h/2\pi)^2}} \quad \text{AIII-4}$$

- avec
- $m$  la masse de l'électron
  - $h$  la constante de Planck
  - $E_0$  l'énergie du seuil (énergie nécessaire pour éjecter l'électron)

Stern (1974),<sup>2</sup> est le premier à avoir exprimé la forme analytique de  $\chi(k)$  qui donne l'équation EXAFS et rend compte des différents paramètres accessibles :

$$\chi(k) = \sum_{j=1}^N N_j \cdot S_i(k) \cdot F_j(k) \cdot e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{-2r_j/\lambda(k)} \frac{\sin\{2kr_j + \delta_{ij}(k)\}}{kr_j^2} \quad \text{Eq. III-5}$$

- avec
- $N$  le nombre de couches atomiques (atomes d'une même espèce situés à une même distance de l'absorbeur)
  - $N_j$  le nombre d'atomes dans la couche  $j$
  - $S_i(k)$  un facteur de réduction d'amplitude propre à l'atome absorbeur  $i$
  - $F_j(k)$  l'amplitude de l'onde rétrodiffusée par un atome de la couche  $j$
  - $r_j$  la distance moyenne entre l'absorbeur et les atomes diffuseurs de la couche  $j$
  - $\sigma_j$  un facteur de dispersion sur la distance  $r_j$
  - $\lambda(k)$  le libre parcours moyen du photoélectron
  - $\delta_{ij}(k)$  un terme de déphasage du photoélectron

$\chi(k)$  est souvent pondéré par  $k^2$  (ou même  $k^3$ ) dans le cas d'éléments métalliques de façon à amplifier les oscillations pour les hautes valeurs de  $k$ . On réalise alors la Transformée de Fourier de  $k^2\chi(k)$  pour passer de l'espace  $k$  à l'espace  $r$  des distances interatomiques. La fonction  $\chi(R)$  obtenue est complexe, et son module sert à représenter les distances auxquelles se trouvent les couches d'atomes voisins de l'absorbeur (fig. AIII-8). Chacun des pics de cette courbe, qui correspond à une couche  $j$ , est isolé pour pouvoir procéder à une transformée de Fourier inverse : ce sont ces nouvelles fonctions  $\chi_j(k)$  que l'on essaie d'ajuster à l'aide de modèles et de l'équation EXAFS. Il faut également remarquer que les distances obtenues par EXAFS après ces étapes sont toujours plus courtes que les distances interatomiques réelles. Cet écart est dû au déphasage  $\delta_{ij}(k)$  dans le terme en sinus de l'équation EXAFS qui induit une diminution typique de 0,3 à 0,5 Å sur les distances. Le dernier traitement à apporter aux données est donc une correction de déphasage.

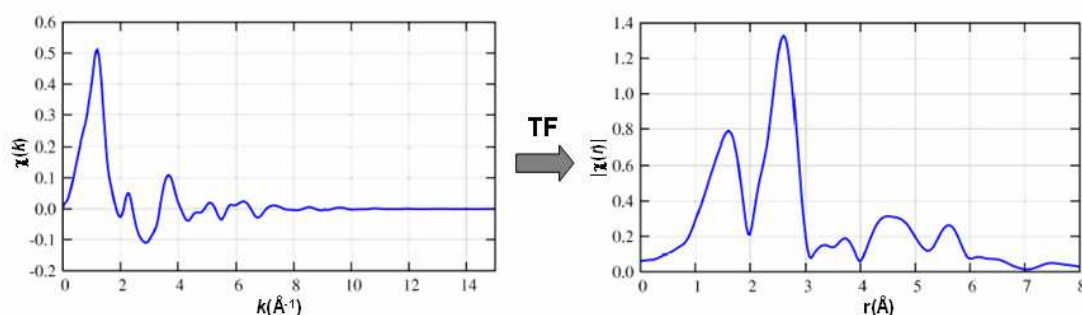


Figure AIII-8 : Passage à une fonction dans l'espace des distances interatomiques par transformée de Fourier

L'équation EXAFS AIII-5, qui est sommée sur l'ensemble des couches  $j$ , montre qu'il est possible d'atteindre, comme informations structurales, le nombre d'atomes et leur distance à l'atome absorbant, ainsi que leur nature grâce aux termes d'amplitude  $F_j(k)$  et de déphasage  $\delta_{ij}(k)$  qui sont spécifiques d'un atome donné.

### 3-3-2-XANES

La région XANES, localisée au plus près du seuil, présente une dépendance extrêmement marquée au degré d'oxydation et à la coordination chimique de l'élément sondé, comme on peut le voir sur la figure AIII-9 dans le cas de différents oxydes de fer. Cependant le phénomène XANES est extrêmement complexe à modéliser. L'analyse XANES se révèle de fait être beaucoup plus difficile à interpréter dans sa totalité par rapport à l'EXAFS. Une description seulement qualitative en est généralement faite en comparant les spectres obtenus à d'autres spectres expérimentaux pour des espèces connues. Cette comparaison se fait au niveau du seuil lui-même (position en énergie, pente, intensité de l'absorption), et également sur l'intervalle d'énergie précédent le seuil où l'on peut observer pour certaines espèces la présence d'un pré-seuil caractéristique (correspondant à une première absorption de moindre intensité, liée à la symétrie locale). L'analyse XANES peut se résumer à une simple combinaison linéaire de spectres connus rendant ainsi compte de la composition de l'espèce sondée.

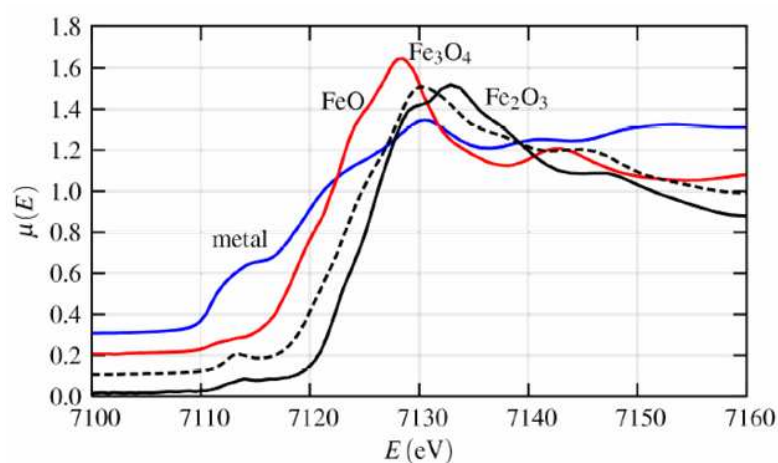


Figure AIII-9 : Spectres XANES au seuil K du Fer pour différents degrés d'oxydation du Fer

La figure AIII-9 représente bien l'évolution subie par le seuil d'absorption : le seuil est décalé vers les hautes énergies lorsque le degré d'oxydation du métal augmente. L'intensité des seuils varie, étant très peu marqué dans le cas du Fer massif. Les pré-seuils sont également caractéristiques de chacune des espèces : leurs positions entre 7110 et 7115 eV sont plus ou moins distantes du seuil d'absorption principal, avec une intensité la plus importante cette fois pour le Fer massif et extrêmement faible pour FeO.

### 3-3-3-Transformée en ondelettes

Les ondelettes sont des fonctions largement utilisées pour l'analyse de signaux acoustiques, pour la compression/décompression d'images et ont récemment été utilisées pour l'analyse de signaux EXAFS.

La TO tout comme la TF permet une décomposition du signal et sa reconstruction sans perte d'informations. Elle consiste à décomposer le signal par un ensemble d'ondelettes  $\psi(k)$  (fonctions de carré sommable dont l'intégrale est nulle). Cet ensemble est obtenu par translation et dilatation (ou contraction) d'une fonction particulière appelée ondelette mère  $\Psi(k)$ . Les ondelettes mères les plus souvent utilisées pour le traitement de signal EXAFS sont des ondelettes de Gabor ou de Morlet qui présentent des caractéristiques similaires au signal EXAFS : variation lente du terme d'amplitude et rapide oscillation du terme de phase. Pour chaque position du signal, une TO est calculée, le processus est répété en faisant varier l'importance de la localisation en  $k$ . En compilant les données de la TO on obtient une cartographie résolue dans l'espace des  $k$  et des  $r$ . Cette méthode est particulièrement bien adaptée pour détecter la présence d'éléments légers au sein des nanoparticules synthétisées et notamment le bore dans notre cas, mais ne permet pas de faire la différence entre des éléments proches dans la classification périodique (e.g. : C, N, O).

Les données présentées dans le chapitre 2 ont été traitées à l'aide du logiciel AGU-Vallen Wavelet en utilisant des ondelettes de Gabor qui présentent des caractéristiques similaires au signal EXAFS. La figure ci-dessous présente un jeu d'ondelettes filles (en bleu) généré par translation et contraction de l'ondelette mère de Gabor (en rouge) et (fig. AIII-10).<sup>3</sup>



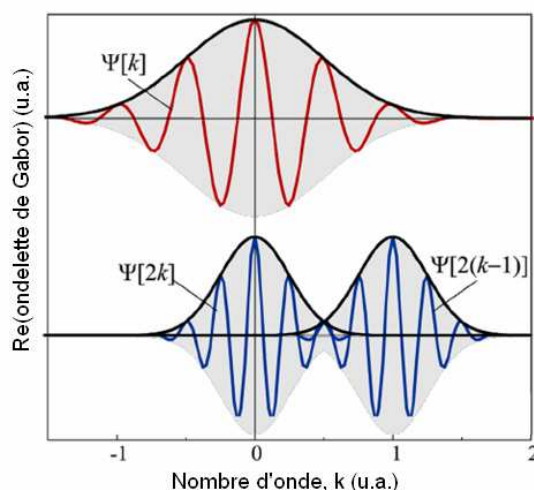


Figure AIII-10 : Partie réelle d'une ondelette mère de Gabor (en rouge) et ondelettes filles générées par translation et contraction (en bleu).<sup>3</sup>

L'avantage de la TO sur la TF est illustré dans la figure ci-dessous (fig. AIII-11). En effet, les deux échantillons présentent des signaux formés d'un même ensemble d'ondes mais celles ci sont localisées à des positions  $k$  différentes. Alors que pour l'échantillon 1 les ondes sont bien séparées, l'échantillon 2 présente des ondes localisées au même nombre d'onde  $k$ . Dans le premier cas, le signal EXAFS dans l'espace des  $k$  peut être interprété comme résultant de deux éléments rétrodiffuseurs possédant un numéro atomique  $Z$  différent, alors que dans le second cas le signal EXAFS peut être causé par le même élément (ou deux éléments avec une faible différence de numéro atomique). Les TF présentent la même FDR pour les deux échantillons illustrant ainsi la perte de l'information sur la localisation en terme de nombre d'onde  $k$  et donc l'information sur le type d'atome rétrodiffuseur. La TO est résolue dans l'espace des  $k$  et des  $r$ , et présente pour les deux échantillons deux maxima localisés à des distances identiques mais à des  $k$  différents. Ainsi pour l'échantillon 1 dont les ondes du signal d'origine sont bien séparées, un maximum est localisé à  $k \approx 46 \text{ nm}^{-1}$  et  $r \approx 0,16 \text{ nm}$  et l'autre maximum d'amplitude plus faible est localisé à  $k \approx 120 \text{ nm}^{-1}$ ,  $r \approx 0,05 \text{ nm}$ . Pour l'échantillon 2 dont les ondes sont confondues le premier maximum est localisé à  $k \approx 46 \text{ nm}^{-1}$  et  $r \approx 0,16 \text{ nm}$  alors que le second est à  $k \approx 46 \text{ nm}^{-1}$ ,  $r \approx 0,05 \text{ nm}$ .

La TO, comparativement à la TF, présente la même localisation en terme de distance radiale  $r$  mais a l'avantage de fournir la localisation en terme de nombre d'onde  $k$ . Cette méthode d'analyse est donc particulièrement bien adaptée pour différencier les éléments rétrodiffuseurs lourds des légers même s'ils sont localisés à la même distance de l'atome absorbeur.

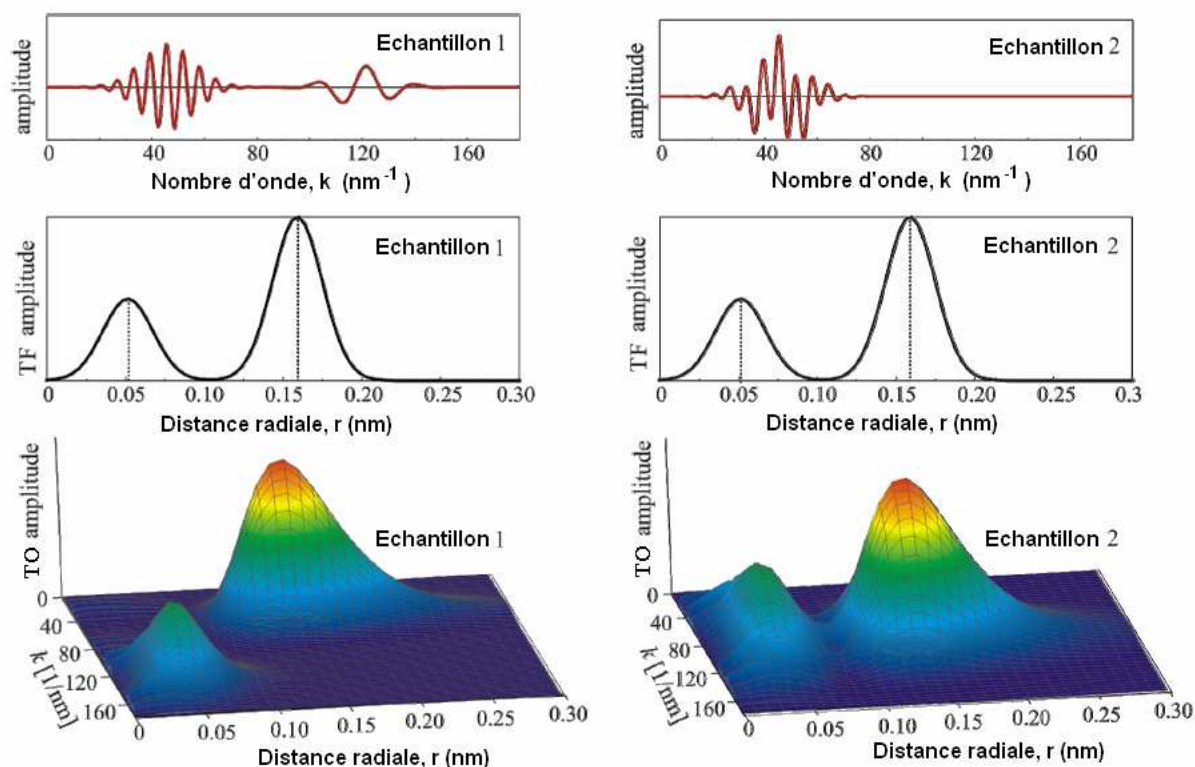


Figure AIII-11 : Deux échantillons présentant des fonctions  $\chi(k)$  différentes, des distributions radiales similaires après TF mais des TO différentes.<sup>3</sup>

### 3-4-Résultats et limites

L'avantage de l'EXAFS est qu'avec les ordres de grandeur d'énergie utilisés, le libre parcours moyen des photoélectrons  $\lambda(k)$  est faible ( $\lambda < 20\text{\AA}$ ). Cela permet d'avoir une sonde très locale de la structure autour d'un élément donné, ce qui en fait un outil de choix pour l'étude structurale des NP<sub>s</sub> et de leur ordre très local. Le point fort des mesures EXAFS est au niveau des études structurales d'alliages : les mesures aux seuils des différents constituants de l'alliage offrent la possibilité d'analyser sélectivement l'environnement d'un type d'atome.<sup>4</sup> Son inconvénient, en revanche, réside dans le fait que la technique est très sensible au désordre de la structure. En effet, si les distances de l'atome absorbeur aux atomes d'une couche sont fortement distribuées autour d'une valeur moyenne  $r_j$ , il en résulte une importante diminution de l'amplitude de  $\chi(R)$ , car les interférences sont alors moins parfaites. Les NP<sub>s</sub> faiblement cristallisées verront donc l'amplitude de leur signal diminuer, au point même de ne pouvoir discerner sur  $\chi(R)$  que le pic correspondant à la première couche. Certaines mesures sont ainsi réalisées à basse température de façon à limiter les effets

de désordre liés à l'agitation thermique et donc la diminution de l'amplitude de  $\chi(R)$  : alors, seul le désordre statique inhérent à la structure perturbe encore le signal. La technique étant en même temps très sensible aux courtes distances et à leur dispersion, les distances les plus courtes et les moins dispersées apparaissent beaucoup plus nettement dans la fonction  $\chi(R)$ .

Typiquement, des liaisons métal-oxygène peuvent masquer les liaisons métal-métal.

Cette technique permet donc de connaître avec certitude l'état de surface des nanoparticules vis-à-vis de l'oxydation, même à l'état de traces. D'autres éléments légers, présents en surface des particules, peuvent également être mis en évidence par cette technique.

En ce qui concerne le XANES, l'intérêt dans le cadre de l'étude de  $\text{NP}_s$  métalliques réside dans la possibilité d'estimer le degré d'oxydation du métal. Cette analyse qualitative se fait par comparaison du spectre XANES référence du métal massif et d'oxydes de référence au spectre expérimental de l'échantillon.<sup>5</sup> Les différences peuvent alors apparaître au niveau des positions en énergie, pentes et intensités pour les seuils et pré-seuils, comme cela a été vu précédemment (fig. AIII-9).

### Bibliographie de l'annexe III :

---

<sup>1</sup> P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, B. M. Kincaid, *Reviews of Modern Physics* **1981**, 53, 769.

<sup>2</sup> E. A. Stern, *Physical Review B* **1974**, 10, 3027.

<sup>3</sup> C. Antoniak, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2010**, 2, 237.

<sup>4</sup> A. C. Carter, C. E. Bouldin, K. M. Kemner, M. I. Bell, J. C. Woicik, S. A. Majetich, *Physical Review B* **1997**, 55, 13822.

<sup>5</sup> H. Khalil, D. Mahajan, M. Rafailovich, M. Gelfer, K. Pandya, *Langmuir* **2004**, 20, 6896.

## 4-La spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique non destructive qui offre la possibilité d'observer dans le solide l'absorption résonnante sans recul de photons  $\gamma$  et donne des informations d'une part sur l'environnement local du noyau absorbeur, notamment au travers de la densité électronique locale, d'autre part sur l'ordre magnétique local.

### 4-1-Principe et généralités

En théorie, l'absorption d'un rayon  $\gamma$  par un noyau libre ou faiblement lié s'accompagne d'un recul de ce dernier qui entraîne une dispersion des fréquences du rayonnement émis et empêche l'absorption résonnante par un absorbeur de même nature que le noyau émetteur. La découverte en 1957 par le physicien allemand Rudolf Ludwig Mössbauer de l'effet qui porte son nom, marque le développement rapide de cette technique. En effet, dans un réseau solide (cristallin, amorphe, nanostructure, voire solution gelée) le noyau absorbeur est fixe et l'énergie de recul transmise à toute la matrice devient négligeable, le phénomène de dispersion est alors considérablement diminué. L'effet Mössbauer est ainsi observable dans une gamme d'énergie comprise entre quelques keV à 100 keV pour quelques noyaux parmi lesquels  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{119}\text{Sn}$  sont les plus étudiés.<sup>1</sup>

Dans notre cas, la source de rayon  $\gamma$  est l'isotope radioactif  $^{57}\text{Co}$ , celle-ci est également affectée par l'effet de recul lors de l'émission de photons c'est pourquoi elle est incorporée dans une matrice de rhodium. Le  $^{57}\text{Co}$  se désintègre en isotope excité du  $^{57}\text{Fe}$  noté  $^{57}\text{Fe}^*$ . Environ 10% de  $^{57}\text{Fe}^*$  de spin nucléaire  $I=3/2$  émettront un rayon  $\gamma$  d'énergie  $E_0 = 14,4 \text{ keV}$  en retournant à leur état fondamental de spin nucléaire  $I=1/2$ . Le photon  $\gamma$  est absorbé par un noyau de  $^{57}\text{Fe}$  de l'échantillon (l'absorbant) qui passe alors dans un état excité (fig. AIV-1). La différence entre les niveaux d'énergie de  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{57}\text{Fe}^*$  dépendra de l'environnement du noyau absorbeur, de son degré d'oxydation et de son état magnétique.

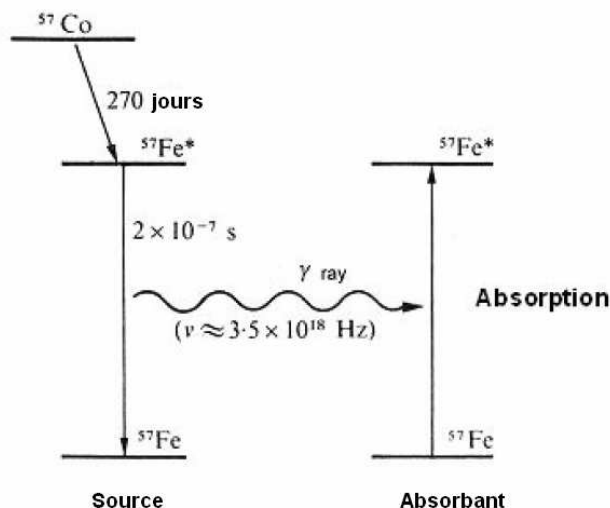


Figure AIV-1 : Représentation simplifiée de l'émission et absorption de rayons  $\gamma$  dans le cas de la spectrométrie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$

Pour pouvoir sonder tous les niveaux d'énergie des noyaux absorbeurs de l'échantillon, l'énergie du photon de l'émetteur doit être modulée. Cette variation de l'énergie est obtenue par effet Doppler en déplaçant la source à une vitesse relative par rapport à l'absorbant. En spectroscopie Mössbauer, l'unité de vitesse en  $\text{mm.s}^{-1}$  est communément utilisée et  $1 \text{ mm.s}^{-1}$  équivaut à  $4,8 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$  pour le  $^{57}\text{Fe}$ . L'analyse entre  $\pm 12 \text{ mm.s}^{-1}$  est suffisante pour sonder l'ensemble des noyaux de  $^{57}\text{Fe}$ .

#### 4-2-Les interactions hyperfines

Dans la matière, un noyau est soumis à des champs électrique et magnétique créés par son environnement, qui vont perturber les niveaux d'énergie nucléaire, ces perturbations sont appelées interactions hyperfines et se traduisent par des translations et/ou des levées de dégénérescence des niveaux nucléaires. Ces interactions hyperfines sont :

- L'interaction monopolaire électrique qui donne lieu au déplacement isomérique noté  $\delta$ .
- L'interaction quadripolaire électrique qui donne lieu à la séparation quadripolaire notée  $\Delta E_Q$ .
- L'interaction dipolaire magnétique qui donne lieu au champ hyperfin noté  $B_{\text{hyp}}$ .

### 4-2-1-Le déplacement isomérique

L'interaction monopolaire électrique est l'interaction électrostatique Coulombienne entre la charge du noyau qui s'étend sur un volume supposé fini et les électrons s à l'intérieur du noyau. Le volume du noyau, et donc la densité électronique dans le noyau, dépendent de l'état d'excitation du  $^{57}\text{Fe}$  et influencent l'énergie d'absorption de l'absorbeur. Ce phénomène se traduit par le déplacement isomérique ( $\delta$ ) du spectre Mössbauer par rapport à l'énergie  $E_0$  et renseigne sur l'état d'oxydation du fer (fig. AIV-3a).

La figure AIV-2 ci-dessous, représente les valeurs de déplacement isomérique associées aux différents états d'oxydation du fer et à leur état de spin : une augmentation de  $\delta$  correspond à une diminution de la densité électronique au noyau absorbeur dans le cas des noyaux de Fe. C'est ainsi que la valeur du déplacement isomérique est sensible aux effets de coordination (nombre de voisins), de localisation et délocalisation électronique, à la nature des ligands et à l'électronégativité. Ainsi, la spectrométrie Mössbauer permet donc d'étudier les systèmes à valence mixte, les complexes à transitions de spins et les phénomènes de fluctuations électroniques.

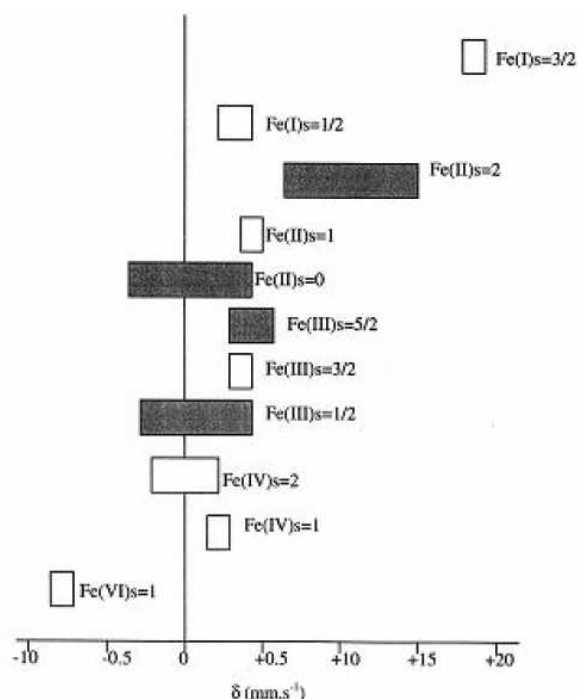


Figure AIV-2 : Valeurs de déplacement isomérique  $\delta$  pour le  $^{57}\text{Fe}$  selon le degré d'oxydation et l'état de spin.

### 4-2-2-La séparation quadripolaire

Cette interaction est due à l'asymétrie de la distribution de charges qui entoure le noyau absorbeur. Cette asymétrie peut provenir de l'asymétrie de la distribution de charges électroniques de la couche de valence de l'atome et de l'asymétrie de la distribution de charges extérieures à l'atome. Ainsi le  $^{57}\text{Fe}$  dans son état fondamental ( $I = 1/2$ ) a une répartition de charges nucléaires de symétrie sphérique et les deux niveaux d'énergie nucléaire  $m_I = \pm 1/2$  sont toujours dégénérés. Par contre pour le noyau excité  $^{57}\text{Fe}^*$  ( $I = 3/2$ ) la répartition des charges nucléaires n'est plus sphérique et le noyau possède un moment quadripolaire. Dans ce cas, si la répartition des charges électroniques autour du noyau est sphérique, alors toutes les orientations sont équivalentes, et les quatre niveaux d'énergie nucléaire  $m_I = \pm 1/2, \pm 3/2$  sont dégénérés. Mais si cette répartition électronique n'est pas sphérique, alors les différentes orientations ne sont plus équivalentes, et le moment quadripolaire s'aligne selon des directions privilégiées : il en résulte une levée de dégénérescence des niveaux nucléaires de  $|m_I|$  différents. Ainsi, dans ce cas, le singulet initial se divise en un doublet, dont l'amplitude est appelée séparation quadripolaire  $\Delta E_Q$  (fig. AIV-3b).

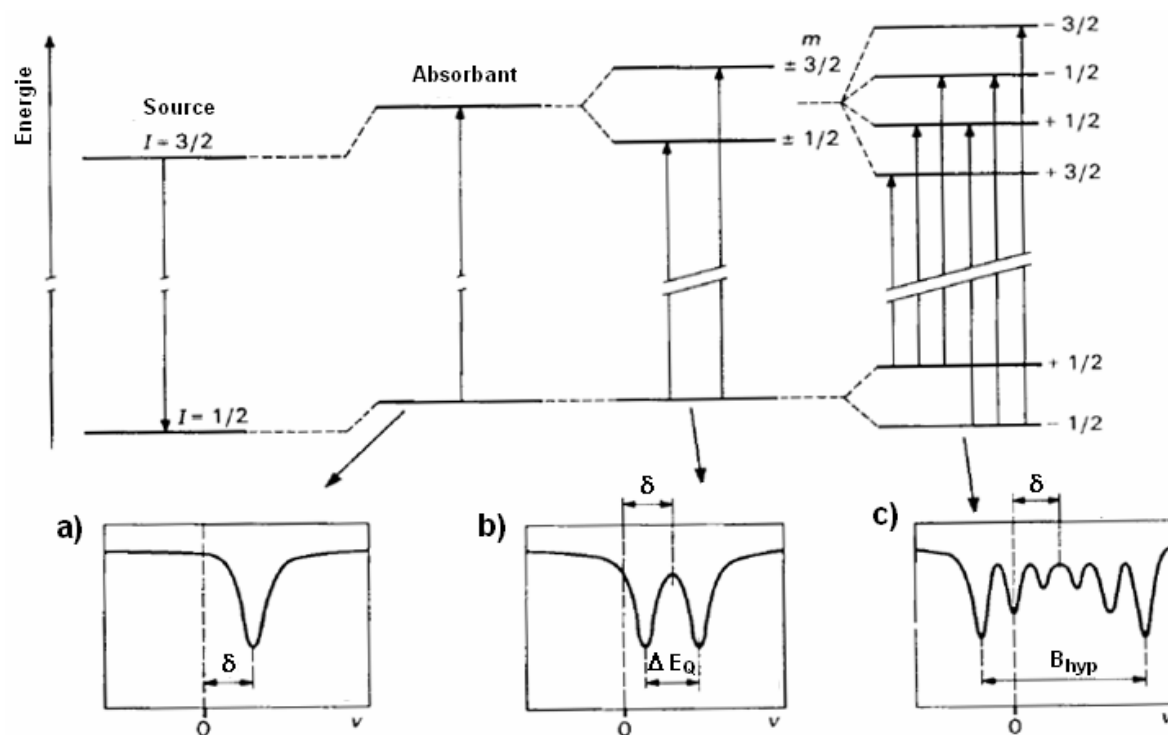


Figure AIV-3 : Influence des interactions hyperfines sur les niveaux d'énergie nucléaire du noyau absorbeur et les spectres Mössbauer correspondants.

Il devient facile de suivre ainsi des transitions de phase structurales en fonction de la température voire autres paramètres extérieurs, par spectrométrie Mössbauer.

### 4-2-3-L'interaction dipolaire magnétique

Un noyau atomique dans un état d'énergie  $E$  avec un nombre quantique  $I > 0$  possède un moment dipolaire magnétique. Ce dernier peut interagir avec un champ magnétique interne (ou externe), il en résulte une interaction magnétique dipolaire, ou effet Zeeman nucléaire, qui conduit à une levée complète de dégénérescence des niveaux de spin nucléaires. Ainsi, la levée de dégénérescence donne deux niveaux distincts pour le noyau  $^{57}\text{Fe}$ , et quatre pour le noyau excité  $^{57}\text{Fe}^*$ . Lors de l'absorption de photons  $\gamma$ , les transitions entre ces niveaux répondent aux règles de sélection :  $\Delta m_I = 0, \pm 1$ , ce qui conduit à un spectre composé de six raies (fig. AIV-3c). Les intensités des raies Mössbauer sont proportionnelles au carré des probabilités de transition. La valeur de l'interaction hyperfine  $B_{\text{hyp}}$  est mesurée entre la première et la dernière raie du spectre.

La détermination de l'ordre magnétique et de la structure de systèmes magnétiquement ordonnés par spectrométrie Mössbauer nécessite l'application d'un champ magnétique extérieur ( $B_{\text{app}}$ ) sur l'échantillon, l'induction effective magnétique ( $B_{\text{eff}}$ ) résultante devient égale à la somme de  $B_{\text{app}}$  et  $B_{\text{hyp}}$ . Pour  $^{57}\text{Fe}$ , l'angle  $\beta$  entre la direction de  $B_{\text{eff}}$  et la direction du rayonnement  $\gamma$  est relié au rapport  $b$  des intensités des raies intermédiaires et centrales par la relation :

$$\sin^2 \beta = \frac{2b}{4+b}$$

L'étude du spectre Mössbauer réalisé sous champ, notamment l'intensité relative des raies et l'évolution du champ hyperfin, permet d'obtenir des informations sur l'état magnétique des moments de Fe et les interactions magnétiques, en tenant compte de l'orientation du champ magnétique par rapport à celle du rayonnement  $\gamma$ . Ainsi, si l'on considère le cas d'un matériau polycristallin isotrope magnétiquement ordonné soumis à aucun champ extérieur ( $B_{\text{app}} = 0$ ) (fig. AIV-4a), le spectre résulte d'un sextuplet dont les raies ont des intensités relatives 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3. Si on sature magnétiquement un échantillon ferromagnétique en lui appliquant



un champ magnétique  $B_{app}$  parallèlement aux rayons  $\gamma$ , alors on observe d'une part la disparition des raies intermédiaires (car l'angle  $\beta = 0^\circ$ ), le spectre présente alors le profil d'intensité suivant 3:0:1:1:0:3 (fig. AIV-4b) et d'autre part une diminution ou une augmentation de  $B_{eff}$  (dans le cas où  $B_{hyp}$  et  $B_{app}$  sont antiparallèles ou parallèles). Si le matériau est polycristallin antiferromagnétique, les moments magnétiques s'orientent perpendiculairement au champ  $B_{app}$ : dans ce cas,  $B_{eff}$  reste pratiquement égal à  $B_{hyp}$  et l'intensité relative des raies intermédiaires est augmentée ( $\beta = 90^\circ$ ), le spectre Mössbauer présente le profil d'intensité suivant 3:4:1:1:4:3 (fig. AIV-4c).

Il est évident que les intensités des raies intermédiaires (2 et 5,  $\Delta m = 0$ ) permettent d'estimer l'angle de canting (moyen) des moments par rapport au rayonnement  $\gamma$  et sa corrélation avec la valeur du champ effectif permet de déterminer la valeur du champ hyperfin.

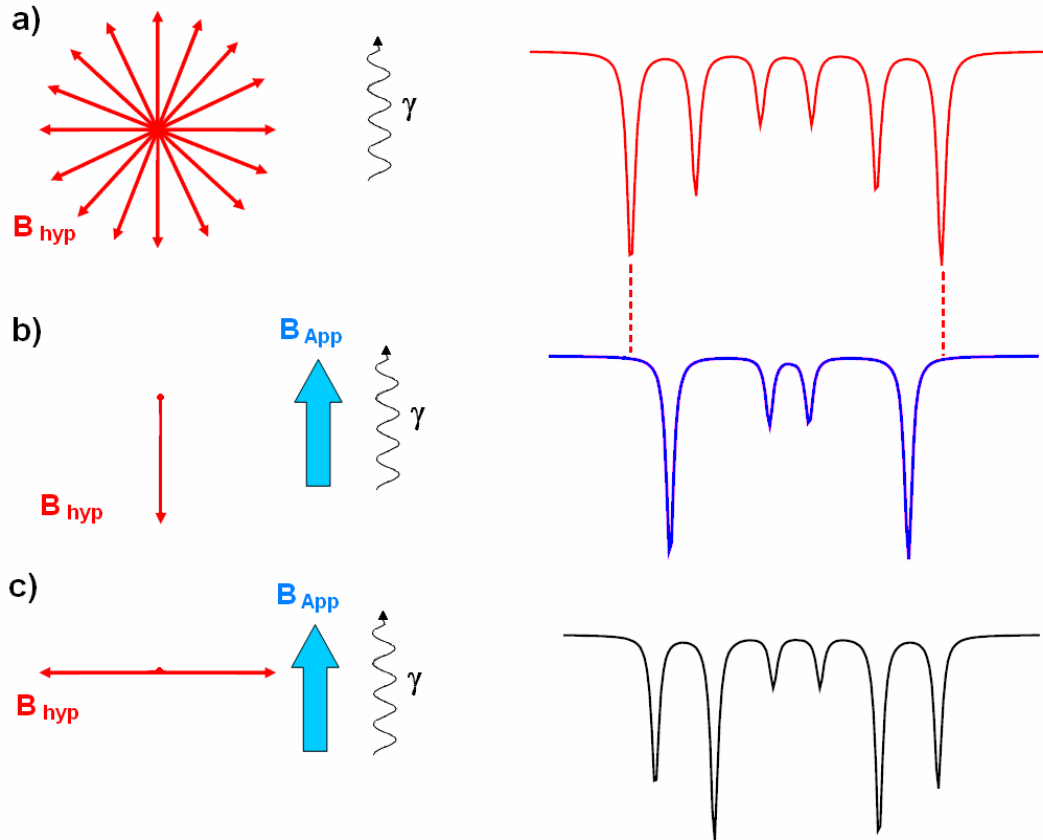


Figure AIV-4: Spectres Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ) typiques de différents matériaux magnétiques sous l'effet d'un champ magnétique extérieur  $B_{App}$  ( $B_{App} = 0$  dans le cas a) orienté parallèlement au rayonnement  $\gamma$  (b) ou perpendiculairement (c).

L'application d'un champ magnétique intense permet aussi d'étudier les comportements dynamiques avec la présence de phénomènes de relaxation superparamagnétique déformant de manière significative le profil des raies. Le temps de mesure caractéristique de la spectrométrie Mössbauer ( $5.10^{-8}$  s) établie à partir de la fréquence de Larmor du  $^{57}\text{Fe}$  permet ainsi d'étudier de nombreuses nanostructures à base de Fe (nanoparticules, poudres nanostructurées, films ultra-minces, ...) ferromagnétiques, ferrimagnétiques voire antiferromagnétiques. En pratique, l'interprétation d'un spectre consiste à affiner les valeurs de paramètres hyperfins à partir d'un modèle proposé comprenant une ou plusieurs composantes magnétiques en fonction de la structure hyperfine. Il est clair que la complexité de la structure hyperfine avec des élargissements et recouvrement de raies rend l'étape d'affinement et d'interprétation plus délicate : il faut ainsi séparer les phénomènes statiques incluant les désordres chimique et/ou topologique, des phénomènes dynamiques via des mesures en fonction de la température et sous champ magnétique.<sup>2</sup>

### Bibliographie de l'annexe IV :

---

<sup>1</sup> R. L. Mössbauer, *Nobel Lecture 1961*,

[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1961/mossbauer-lecture.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1961/mossbauer-lecture.pdf)

<sup>2</sup> J.P. Eymery, J. Teillet, *Dossier : Techniques de l'Ingénieur 1994*, P2600, 1.

## 5-XMCD

L'XMCD (Dichroïsme Circulaire Magnétique des rayons X) est une technique très puissante pour l'étude de propriétés magnétiques, grâce à sa sélectivité chimique, à sa capacité de séparer le moment orbital et de spin et à sa sensibilité.

### 5-1-Principe

L'XMCD est la différence entre l'absorption de rayons X polarisés circulairement à gauche et à droite, pour un matériau magnétique aligné sous champ magnétique. L'absorption des rayons X est accompagnée d'une transition électronique d'un niveau de cœur d'énergie bien définie, vers un état non occupé, d'où la sélectivité chimique, i.e. type d'élément sondé et son état d'oxydation. Les règles de sélection prévoient que les transitions sont possibles seulement entre des états pour lesquels le moment orbitalaire diffère de 1 :  $\Delta l = \pm 1$  et  $\Delta s = 0$ . Les seuils d'absorption les plus utiles en magnétisme sont ceux qui sondent les états responsables des propriétés magnétiques : les seuils  $L_{3,2}$  pour les métaux de transition  $3d$  (transition  $p \rightarrow d$ ) (fig. AV-1). Les seuils K des métaux  $3d$  (transition  $s \rightarrow p$ ) sondent par contre la polarisation magnétique des bandes de conduction  $sp$  induite par l'hybridation avec les bandes  $3d$ . L'absorption de rayons X au seuil K est en effet plus utile pour déterminer les signatures structurales de l'échantillon.

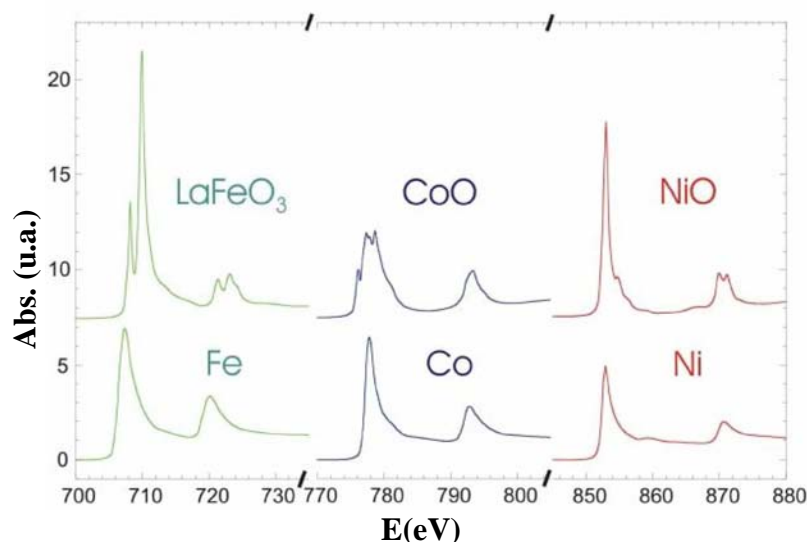


Figure AV-1 : Spectres d'absorption aux seuils  $L_{3,2}$  de métaux de transitions  $3d$  ferromagnétiques. L'absorption est sensible au type d'élément sondé et à son état électronique.<sup>1</sup>

Une façon très simple de comprendre le lien entre l'absorption de photons polarisés circulairement et le magnétisme pour les seuils  $L_{3,2}$  est le modèle en deux étapes de Wu et al.<sup>2</sup> Les seuils  $L_2$  et  $L_3$  sont séparés en énergie par le couplage spin-orbite (4-20 eV pour les métaux  $3d$ ). La polarisation des photons agit sur le spin de l'électron excité par l'intermédiaire du couplage spin-orbite. Ainsi au seuil  $L_3$  des photons polarisés à gauche (LCP) excitent 62,5% d'électrons spin *up* et 37,5% d'électrons spin *down*. Au seuil  $L_2$  les proportions deviennent 25% spin *up* et 75% spin *down*. Pour la polarisation droite (RCP) les spins *up* et *down* sont inversés aux deux seuils. Puisque la probabilité de transition dépend d'états  $d$  vides, dans la deuxième étape la bande  $d$  agit comme un détecteur de spin. Dans un matériau non-magnétique où la densité de spin *up* et *down* est la même, l'absorption de lumière LCP et RCP est la même. Par contre, dans un matériau magnétique où les deux densités de spin sont inégales, une des deux polarisations est mieux absorbée et il apparaît donc un signal dichroïque (fig. AV-2). Par exemple si la bande spin *up* est complètement remplie, comme dans le cas du Ni, seuls les électrons spin *down* subiront la transition  $2p \rightarrow 3d$ . Donc, au seuil  $L_3$  la lumière LCP est mieux absorbée que la lumière RCP, tandis qu'au seuil  $L_2$  la lumière RCP est mieux absorbée.

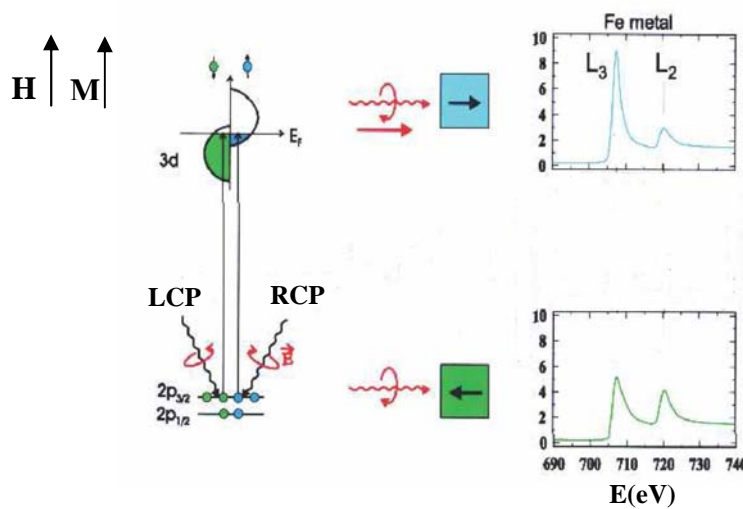


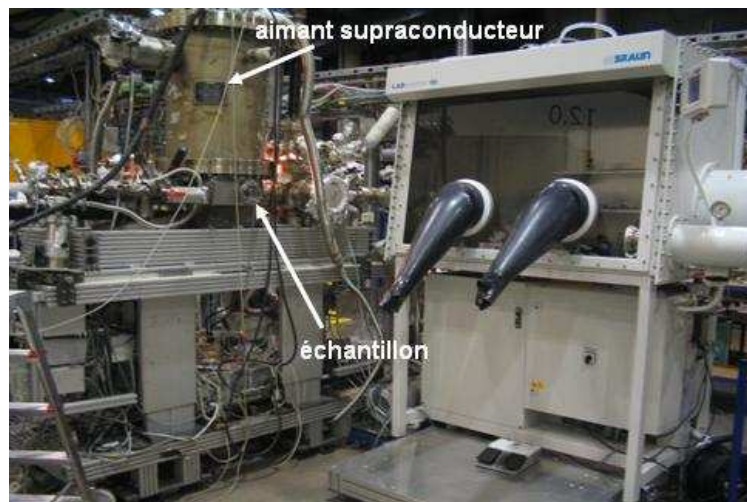
Figure AV-2 : Mécanisme d'absorption de lumière polarisée circulairement aux seuils  $L_{3,2}$  du Fe (Pizzini 2006).

Des règles de sommes, détaillées au chapitre 2 permettent de relier le signal XMCD aux moments magnétiques de l'atome absorbeur. En particulier, le moment orbital  $\mu_L$  et le moment de spin  $\mu_S$  peuvent être obtenus séparément. L'XMCD devient donc une technique

particulièrement puissante pour l'étude quantitative des propriétés magnétiques. Elle présente l'avantage de permettre de recueillir l'information sans avoir à recourir à l'analyse élémentaire, la quantité de matière sondée étant estimée via la hauteur du seuil d'absorption à l'énergie étudiée.

### **5-2-Dispositif expérimental pour les expériences effectuées aux seuils $L_{3,2}$ du Fe**

Pour ce seuil d'énergie d'absorption faible, il est nécessaire de travailler dans le domaine des rayons X mous ( $<1000\text{eV}$ ) et donc sous un vide avancé (environ  $10^{-9}\text{mbar}$ ) pour éviter leur absorption par le milieu environnant. L'échantillon est ainsi préparé dans la boîte à gants, et transféré à l'aide des canes externes, à l'intérieur d'un aimant supraconducteur permettant d'atteindre un champ de 3T. Ainsi les spectres d'absorptions sont enregistrés pour des orientations différentes de champ appliqué ( $\pm 3\text{T}$ ) et pour une même polarisation de lumière incidente (0,93). Le montage expérimental permet de refroidir l'échantillon à l'intérieur jusqu'à des températures d'approximativement 10K par contact entre le support de l'échantillon et un doigt refroidi à l'hélium.



*Figure AV-3 : Dispositif expérimental utilisé pour mesurer le signal XMCD aux seuils  $L_{3,2}$  du Fe à la ligne de lumière polarisée circulairement PM3 de BESSY.*

## Bibliographie de l'annexe V :

---

<sup>1</sup> <http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/09/46/06/PDF/HDR-StefaniaPizzini.pdf>

<sup>2</sup> Y. Wu, J. Stöhr, B. D. Hermsmeier, M. G. Samant, D. Weller, *Physical Review Letters* **1992**, 69, 2307.

## **6-Les techniques d'imagerie envisageables pour le système Bi@Fe**

### **6-1-L'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM)**

L'IRM est la technique d'imagerie non invasive la plus courante. Le principe consiste à générer une image à partir des contrastes causés par les variations d'intensité du signal RMN des protons de l'eau. Plus précisément, lorsque le patient est exposé à un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques de spin des protons des molécules d'eau de l'organisme s'alignent parallèlement au champ magnétique. L'application d'impulsions de radiofréquences modifie l'alignement des spins vis-à-vis du champ magnétique extérieur. Comme au cours d'une expérience RMN classique, lorsque la radiofréquence est coupée, les spins relaxent jusqu'à leur état d'équilibre selon deux processus caractérisés chacun par un temps spécifique T : longitudinal (T1) et transversal (T2). T1 est le temps nécessaire à l'aimantation longitudinale pour retrouver 63% de sa valeur d'équilibre. T2 est le temps requis pour que l'aimantation transverse chute de 37 % par rapport à sa grandeur initiale. La formation du contraste est due notamment à ces temps de relaxation, à la densité de protons (donc au type de tissu observé) et aux paramètres instrumentaux. De la sorte, les zones où le temps de relaxation longitudinal T1 est court apparaîtront claires, tandis que les zones où T2 est rapide seront plus sombres.

Le contraste peut être amélioré par l'adjonction d'un agent de contraste adapté, comme les complexes paramagnétiques de gadolinium couramment utilisés : Gd-DTPA ou Gd-DOTA. Ceux-ci vont raccourcir le temps de relaxation T1 des protons dans les tissus et modifier l'intensité de leurs signaux. En revanche, leurs temps de rétention dans l'organisme sont très courts.

Les nanoparticules magnétiques (e.g. SPION), quant à elles, modifient principalement le temps de relaxation T2 (en le diminuant). C'est ce type d'effet qui est envisageable pour les hybrides Bi@Fe.

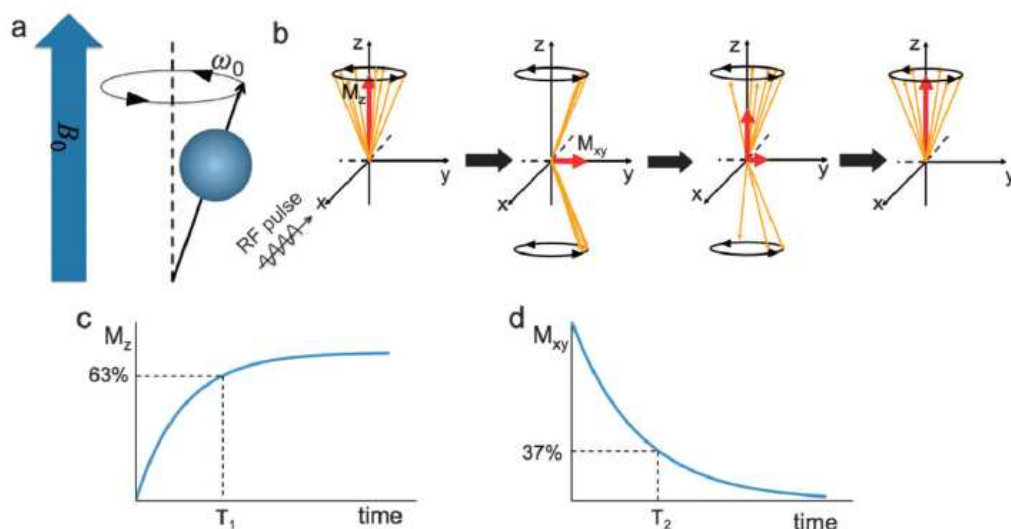


Figure AVI-1 Principe de l'IRM : a) Dans un champ magnétique, ici orienté selon l'axe  $z$ , le spin nucléaire du proton s'aligne parallèlement (ou anti parallèlement) au champ. b) L'irradiation par une radiofréquence dans le plan  $xy$  diminue l'aimantation longitudinale  $M_z$  et génère une aimantation transversale  $M_{xy}$ . Le spin nucléaire retourne à son état initial : c'est la relaxation. c)  $T_1$ . d)  $T_2$ .<sup>1</sup>

## 6-2- L'imagerie par tomographie axiale (CT)

La CT (computed tomographie) ou plus communément « scanner », est une technique de tomographie assistée par ordinateur. Elle consiste à mesurer l'absorption des rayons X par les tissus puis à reconstruire informatiquement une image 3D à partir d'une série d'images 2D en coupe. L'injection d'un agent de contraste, généralement iodé, absorbant vis-à-vis des rayons X, permet de faire apparaître des zones plus denses localement. Toutefois, tout comme l'IRM, la durée de rétention de l'agent de contraste dans l'organisme est limitée (<10min).

## Bibliographie de l'annexe VI :

<sup>1</sup> N. Lee, T. Hyeon, *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, 2575.



**Author :** Frédéric Pelletier

**Title :** Synthesis and study of Iron-Bismuth based magnetic hybrid nanomaterials

**Abstract:**

Research in the field of nanoscience is focused to a greater and greater degree on the synthesis and study of hybrid nanoparticles combining several inorganic materials in the same particle. The popularity of these new materials is due to the huge potential brought by the combination of different properties within the same object giving access to new properties (synergy) and multifunctional nanoplateforms for fields as diverse as biomedicine, catalysis and electronics.

In search of innovative features, we are interested in the synthesis of new hybrid magnetic materials combining iron and bismuth, two metals entirely immiscible in the bulk. Firstly, we used Mössbauer spectroscopy and wavelet transform of the EXAFS signal to study iron (0) nanoparticles synthesized by reduction, via an amine-borane, method, used to obtain the building-blocks needed to design the desired hybrid nanomaterials. Subsequently, we characterized the chemical and structural nature (TEM, WAXS, EXAFS and XANES) and magnetic properties of the hybrid FeBi nanomaterials synthesized by complementary methods: SQUID and Mössbauer spectroscopy. Combining attractive magnetic properties, good resistance to oxidation and the particular physical properties of bismuth, this system is a credible candidate for applications in the biomedical field. Consequently, investigation of the transfer of such nanomaterials in water by means of ligands derived from galactose was conducted.

**Auteur :** Frédéric Pelletier

**Titre :** Synthèse et étude de nanomatériaux hybrides magnétiques à base Fer-Bismuth.

**Directeurs de thèse :** Pr. Catherine Amiens et Dr. Jean-Marc Grenèche.

**Lieu et date de soutenance :** Toulouse, le 14 décembre 2012.

**Résumé de thèse :**

La recherche dans le domaine des nanosciences consacre de plus en plus d'intérêt à la synthèse et l'étude de nanoparticules hybrides combinant plusieurs matériaux inorganiques dans une même particule. L'engouement pour ces nouveaux matériaux réside dans l'énorme potentiel qu'apporte la combinaison de plusieurs propriétés au sein d'un même objet donnant ainsi l'accès à de nouvelles propriétés (synergie) et à des nanoplateformes multifonctionnelles pour des domaines aussi divers que le biomédical, la catalyse, l'électronique...

Dans la recherche de fonctionnalités innovantes, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux matériaux hybrides magnétiques combinant le fer et le bismuth, deux métaux totalement immiscibles dans le massif. Tout d'abord, nous avons étudié, par spectrométrie Mössbauer et transformée en ondelette du signal EXAFS, les nanoparticules de fer (0) synthétisées par réduction *via* un amine-borane, méthode utilisée pour l'obtention des domaines de fer composant les nanomatériaux hybrides envisagés. Par la suite, nous avons pu caractériser l'ordre chimique et structural (MET, WAXS, EXAFS et XANES) ainsi que les propriétés magnétiques des nanomatériaux hybrides FeBi synthétisés par des mesures couplées de SQUID et de spectrométrie Mössbauer. Ce système combinant des propriétés magnétiques attrayantes, une bonne résistance à l'oxydation ainsi que les propriétés physiques du bismuth est un candidat crédible pour des applications dans le domaine biomédical. Le transfert de ces nanomatériaux dans l'eau par le biais de ligands dérivés de galactose a donc également été investigué.